



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift  
10 DE 44 08 171 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 08 171.5  
22 Anmeldetag: 11. 3. 94  
43 Offenlegungstag: 14. 9. 95

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 07 C 69/92  
C 07 C 69/54  
C 09 K 19/20  
C 09 K 19/38  
C 09 K 19/56  
C 08 F 220/30  
C 09 J 157/10  
G 02 F 1/13  
G 02 F 1/1337  
G 09 F 9/35

DE 44 08 171 A 1

// C08F 212/14,214/14,216/14,218/12,228/02,C09J 133/14,131/02,129/10,141/00,127/04,125/18

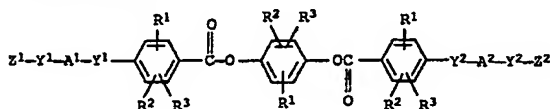
71 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Etzbach, Karl-Heinz, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Delavier, Paul, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Meyer,  
Frank, Dr., 37075 Göttingen, DE

Der Inhalt dieser Schrift weicht von den am Anmeldetag eingereichten Unterlagen ab

54 Neue polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen

57 Die Erfindung betrifft Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel I



enthalten, in der die Reste  
Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,  
Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine direkte Bindung, -O-,  
-COO-, -OCO- oder -S-,  
A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> unabhängig voneinander einen Spacer und  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> übliche Substituenten bedeuten sowie neue  
Verbindungen der angegebenen Formel, bei denen mindestens zwei der Reste Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> nicht übereinstimmen. Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen eignen sich u. a. als Basismaterial für Farbfekt- und Piezomaterialien, vorzugsweise in chiral dotierter Form.

DE 44 08 171 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 95 508 037/379

19/37

## Beschreibung

Wie für formanisotrope Medien bekannt, können beim Erwärmen flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, daß lediglich eine Orientierungsfernordnung durch Parallelagung der Moleküllängsachsen existiert. Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte cholesterische Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihnen senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, *Festkörperprobleme* XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wobei die cholesterische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 52, 631 (1970); H. Baessler, T. M. Laronge, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 51, 799 (1969); H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* 28a, 799 (1973); H. Stegemeyer, K. J. Mainusch, *Naturwiss.*, 58, 599 (1971), H. Finkelmann, H. Stegemeyer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78, 869 (1974)).

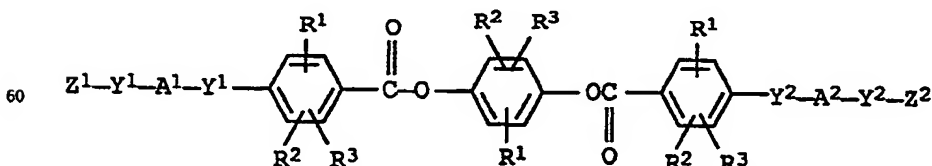
Die cholesterische Phase hat bemerkenswerte optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflexion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der cholesterischen Schicht entsteht. Die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinenden Farben sind abhängig von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur, die ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängt. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten Lichtes einer cholesterischen Schicht variiert werden. Solche cholesterischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten. So kann durch Einbau chiraler Molekülteile in mesogene Acrylsäureester und Orientierung in der cholesterischen Phase, z. B. nach der Photovernetzung, ein stabiles, farbiges Netzwerk hergestellt werden, dessen Konzentration an chiraler Komponente dann aber nicht mehr verändert werden kann (G. Galli, M. Laus, A. Angelon, *Makromol. Chemie*, 187, 289 (1986)). Durch Zumischen von nichtvernetzbaaren chiralen Verbindungen zu nematischen Acrylsäureestern kann durch Photovernetzung ein farbiges Polymer hergestellt werden, welches noch hohe Anteile löslicher Komponenten enthält (I. Heyndricks, D. J. Broer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 203, 113 (1991)). Weiterhin kann durch statistische Hydrosilylierung von Gemischen aus Cholesterolderivaten und acrylathaltigen Mesogenen mit definierten zyklischen Siloxanen und anschließende Photopolymerisation ein cholesterisches Netzwerk gewonnen werden, bei dem die chirale Komponente einen Anteil von bis zu 50% an dem eingesetzten Material haben kann; diese Polymerisate enthalten jedoch noch deutliche Mengen löslicher Anteile (F. H. Kreuzer, R. Maurer, Ch. Müller-Rees, J. Stohrer, Vortrag Nr. 7, 22. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg, 1993).

In der Anmeldung DE-OS-35 35 547 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Mischung cholesterolhaltiger Monoacrylate über eine Photovernetzung zu cholesterischen Schichten verarbeitet werden kann. Allerdings beträgt der Gesamtanteil der chiralen Komponente in der Mischung ca. 94%. Als reines Seitenkettenpolymer ist ein solches Material zwar mechanisch nicht sehr stabil, eine Erhöhung der Stabilität kann aber durch hochvernetzende Verdünnungsmittel erreicht werden.

Neben oben beschriebenen nematischen und cholesterischen Netzwerken sind auch smektische Netzwerke bekannt, welche insbesondere durch Photopolymerisation/Photovernetzung von smektisch flüssigkristallinen Materialien in der smektisch flüssigkristallinen Phase hergestellt werden. Die hierfür verwendeten Materialien sind in der Regel symmetrische, flüssigkristalline Bisacrylate, wie sie z. B. D. J. Broer und R. A. M. Hikmet, *Makromol. Chem.*, 190, 3201–3215 (1989) beschrieben haben. Diese Materialien weisen aber sehr hohe Klärtemperaturen von  $> 120^{\circ}\text{C}$  auf, so daß die Gefahr einer thermischen Polymerisation gegeben ist. Durch zumischen chiraler Materialien können beim Vorliegen einer  $S_{\text{C}}$ -Phase piezoelektrische Eigenschaften erzielt werden (R. A. M. Hikmet, *Macromolecules* 25, S. 5759, 1992).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung neuer polymerisierbarer nematisch flüssigkristalliner Materialien, die allein oder in Mischungen mit anderen polymerisierbaren nematischen Flüssigkristallen breite nematische Phasenbereiche und Klärtemperaturen unterhalb  $120^{\circ}\text{C}$  aufweisen und die unterhalb von  $120^{\circ}\text{C}$  verarbeitet werden können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die flüssigkristallinen Mischungen gelöst, die mindestens zwei verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthalten, in der die Reste

$\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$  unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

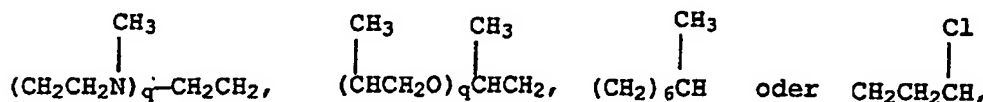
$\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $\text{---O---}$ ,  $\text{---COO---}$ ,  $\text{---OCO---}$  oder  $\text{---S---}$ ,

$\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  unabhängig voneinander einen Spacer und

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monoalkylaminocarbonyl, Formyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonyloxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

Bevorzugte Gruppen Z<sup>1</sup> und Z<sup>2</sup> sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also insbesondere Gruppen der Struktur: CH<sub>2</sub>=CH-, CH<sub>2</sub>=CCl-, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- oder 4-Vinylphenyl. Bevorzugt sind CH<sub>2</sub>=CH-, CH<sub>2</sub>=CCl- und CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-, wobei CH<sub>2</sub>=CH- und CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)- besonders bevorzugt sind.

Für Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> sind neben einer direkten Bedeutung insbesondere Ether- und Estergruppen zu nennen. Als Spacer A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden. Üblicherweise sind die Spacer über Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit Z verknüpft. Die Spacer enthalten in der Regel 0 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z. B. durch O, S, NH oder NCH<sub>3</sub> unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht. Repräsentative Spacer sind beispielsweise (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S)<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,



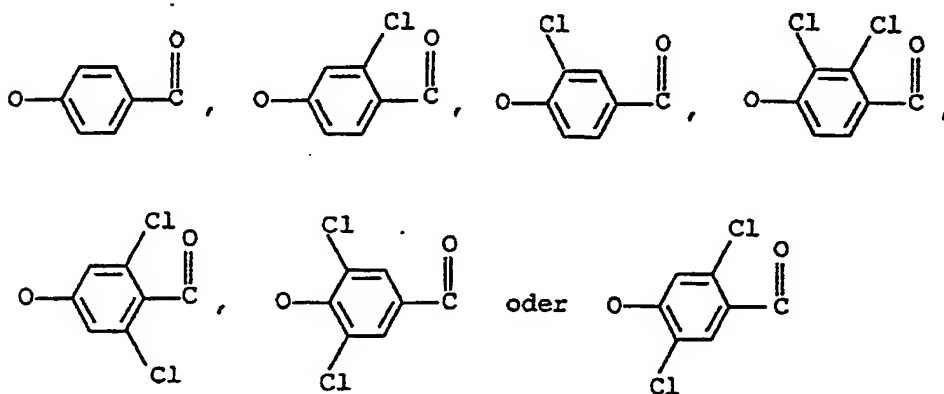
wobei q 1 bis 3 und p 1 bis 12 sind.

Die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> in den Mischungskomponenten der Formel I können Wasserstoff oder Substituenten der in Anspruch 1 angegebenen Art sein. Bevorzugt sind solche Reste, die die Ausbildung von smektischen Phasen unterdrücken und die von nematischen Phasen fördern. Vorzugsweise ist einer der Reste R Wasserstoff und insbesondere sollen zwei Reste R Wasserstoff sein. Von den genannten Resten sind Chlor, Brom, Cyan, Fluor, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl, Acetyl und Acetoxy sowie länger-kettige mit  $\geq 8$  C-Atomen bevorzugt.

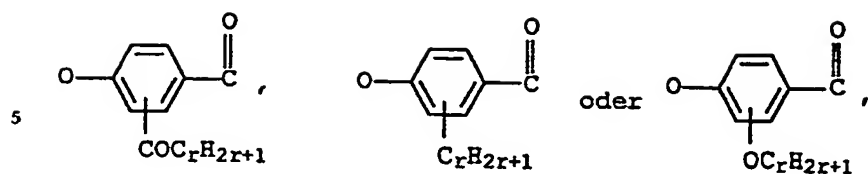
Der Molekülteil



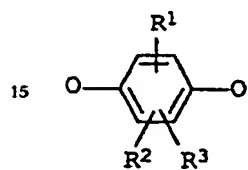
der Verbindungen in den Mischungen gemäß der Formel I in Anspruch 1 hat unabhängig voneinander bevorzugt eine der folgenden Strukturen:



analog mit F, Br, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, CHO, COCH<sub>3</sub>, OCOCH<sub>3</sub> oder CN anstelle von Cl, wobei die Substituenten auch gemischt vorliegen können. Ferner sind die Strukturen



zu nennen, bei denen r 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.  
Der Molekülteil



20 in Formel I entspricht vorzugsweise den Formeln:

25

30

35

40

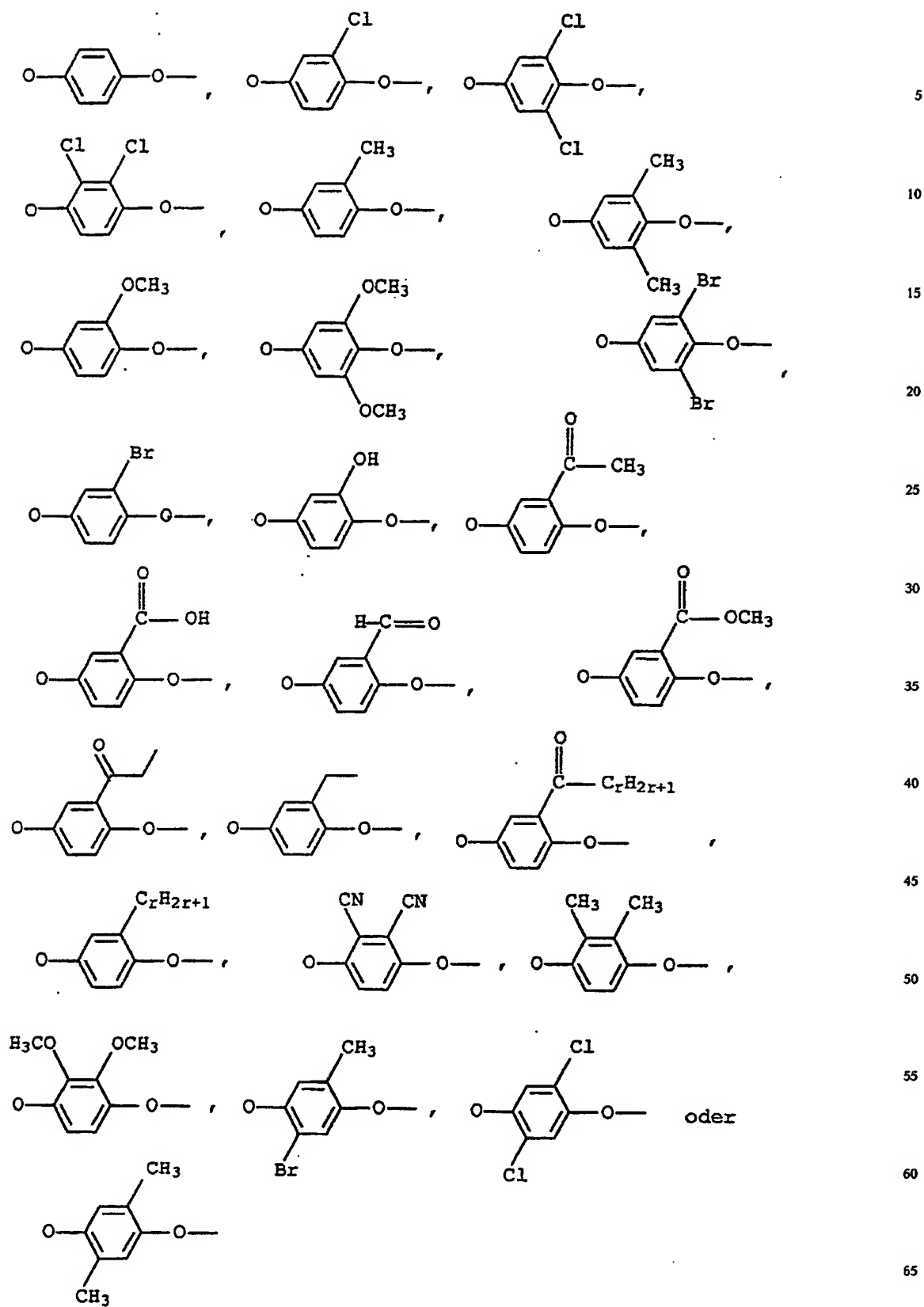
45

50

55

60

65



oder

wobei r die Zahlen 2 bis 20, vorzugsweise 8 bis 15, bedeutet.

Besonders gut als Komponenten für die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich die neuen Verbindungen gemäß Anspruch 9. Durch das überraschend unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Einzelkomponenten wird der flüssigkristalline Zustandsbereich der Mischungen gemäß Anspruch 1 deutlich erweitert.

Die Herstellung der Mischungen sowie der Verbindungen der Formel I ist nach an sich bekannten Methoden möglich. Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden. Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische oder nematische Phasen ausbilden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen und Mischungen sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

Die erfindungsgemäßen Mischungen und Verbindungen weisen allein, in Mischungen untereinander oder mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen Phasenstrukturen wie niedermolekulare Flüssigkristalle auf, lassen sich jedoch durch radikalische oder ionische Polymerisationsverfahren in hochvernetzte Polymere mit eingefrorener flüssigkristalliner Ordnungsstruktur überführen.

Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften der Mischungen kann es zweckmäßig sein, mehr als zwei Verbindungen der Formel I oder auch Kombinationen erfindungsgemäßer Mischungen mit anderen polymerisierbaren Flüssigkristallen zu verwenden, wobei solche Mischungen durch mechanisches Mischen hergestellt werden können. Das Anpassen der Phasenzustandsbereiche ist insbesondere auch durch Zusatz von nicht flüssigkristallinen polymerisierbaren Komponenten, sogenannten Reaktivverdünnern, wie beispielsweise Hexandioldiacrylat oder Bisphenol-A-diacrylat möglich. Der Zusatz von Reaktionsverdünnern hat insbesondere auf die Fließviskosität einen günstigen Einfluß. Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich insbesondere als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays, als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente wie z. B. Polarisatoren, Verzögerungspalten, Linsen und, chiral dotiert, als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien.

#### Beispiele

Im folgenden seien einige, in den Beispielen durchgängig benutzte Abkürzungen aufgeführt:

k kristalline Phase  
n nematische Phase  
ch cholesterische Phase  
s smektische Phase (nicht näher charakterisiert)  
i isotrope Phase

Die Phasenumwandlungstemperaturen wurden polarisationsmikroskopisch bestimmt. Die Temperaturkontrolle erfolgte in einem Mettler Mikroskopheiztisch FP 80/82.

Die als Komponenten der Mischungen verwendeten Monomeren weisen alle polymerisationsfähige Gruppen auf. Die Polymerisation kann bei diesen Materialien photochemisch, durch übliche Radikalbildner oder auch thermisch gestartet werden. Bei der Herstellung der Mischungen ist daher darauf zu achten, daß noch keine Polymerisation eintritt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der nematischen oder chiral nematischen (cholesterischen) Mischungen:

Die Mischungskomponenten werden in Methylenchlorid gelöst, so daß eine isotrope Lösung entsteht. Das Methylenchlorid wird dann im Vakuum bei ungefähr 40 bis 60°C entfernt.

#### Beispiel 1

Herstellung von 1-[4'-(4''-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(2''-acryloxyethyloxy)-benzoyloxy]-benzol

4-(4'-Hydroxybutyloxy)-benzoesäure (1):

Zu einer Lösung von 4-Hydroxybenzoesäureethylester (249 g; 1,5 mol), Kaliumiodid (3 g) und Kaliumcarbonat (248 g; 1,8 mol) in Dimethylformamid (2 l) wird 4-Chlorbutylacetat (276,6 g; 1,8 mol) gegeben und 11 h bei 90°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf 5 l Eiswasser gegeben, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit 4 bis 5 l Eiswasser gewaschen. Das Rohprodukt wird in 3 l Ethanol gelöst, mit Kaliumhydroxid (400 g) versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 6 l Eiswasser gegeben, mit konzentrierter Salzsäure sauer gestellt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Wasser neutral gewaschen und anschließend getrocknet. Ausbeute: 282,1 g (89%).

4-(4'-Acryloxybutyloxy)-benzoesäure (2):

Eine Lösung von (1) (282 g; 1,34 mol), frisch destillierte Acrylsäure (230 ml; 3,35 mol), Hydrochinon (1,9 g) und p-Toluolsulfonsäure (23,7 g) in 1,1,1-Trichlorethan (1,1 l) wird 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf 60 bis 70°C abgekühlt, in 2,5 l Petrolether eingeführt und der Niederschlag abfiltriert. Nach Waschen mit Petrolether wird der Niederschlag bei Raumtemperatur im Vakuum 24 h getrocknet. Ausbeute: 299,3 g (84%).

4-[4'-(4-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-phenol (3):

Oxalychlorid (10 ml) wird bei 0°C zu (2) (5 g; 19 mmol) gegeben und solange gerührt, bis die Gasentwicklung abklingt (20 min). Das überschüssige Oxalychlorid wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das Säurechlorid in Toluol (10 ml) aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von Hydrochinon (10,5 g; 95 mmol) in Pyridin (10 ml) und Toluol (5 ml) gegeben und anschließend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung

wird dann auf Wasser (200 ml) gegeben und zweimal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Calciumchlorid getrocknet, das Filtrat mit Hydrochinon (50 mg) versetzt und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Toluol/Essigester (5 : 1) chromatographiert und ergibt 4,5 g (66%) (3).

1-[4'-(4''-Acryloxybutyloxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(2''-acryloxyethyloxy)-benzoyloxy]-benzol (4):  
Oxalylchlorid (10 ml) wird bei 0°C zu 4-(2'-Acryloxyethyloxy)-benzoesäure (4,3 g, 16,3 mmol) gegeben und solange gerührt, bis die Gasentwicklung abklingt (30 min). Das überschüssige Oxalylchlorid wird im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, das Säurechlorid in Toluol (10 ml) aufgenommen und bei 0°C zu einer Lösung von (3) (5,8 g; 16,3 mmol) in Pyridin (10 ml) und Toluol (5 ml) gegeben und anschließend 13 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann auf Wasser (200 ml) gegeben und zweimal mit Dichlormethan (je 50 ml) extrahiert. Die organischen Extrakte werden mit Calciumchlorid getrocknet, das Filtrat mit Hydrochinon (50 mg) versetzt und im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Toluol/Essigester 5 : 1) chromatographiert und ergibt 7,8 g (83%) (4).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

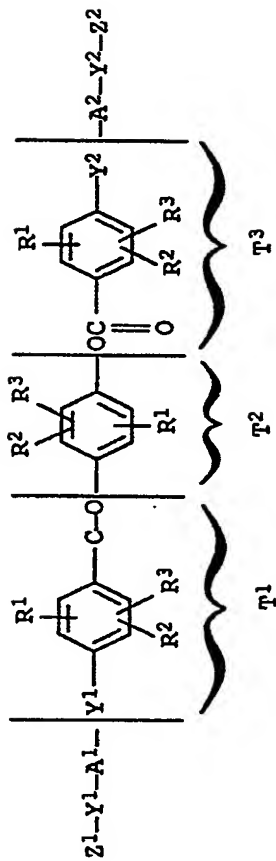
50

55

60

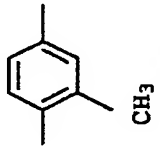
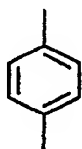
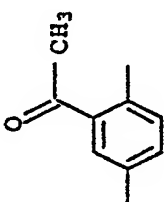
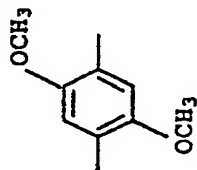
65

Analog Beispiel 1 wurden folgende Verbindungen hergestellt:



Bsp.	Z <sup>1</sup> -Y <sup>1</sup> -	A <sup>1</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup>
2		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>				C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
3	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
4	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
5	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"



Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
6	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"		"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
7	"	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
8	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"		"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
9	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
10	"	"	"		"	"	"
11	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"		"	"	"

5

10

15

20

25

30

35

40

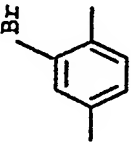
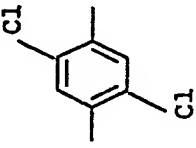
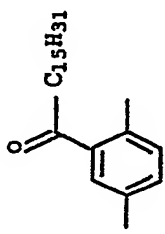
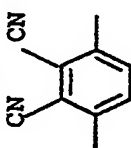
45

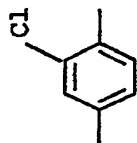
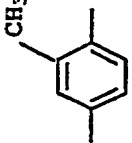
50

55

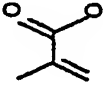
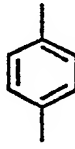
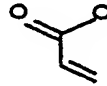
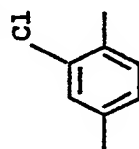

60

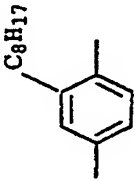

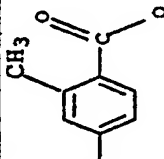
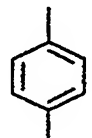
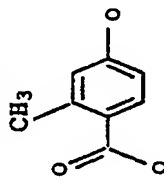
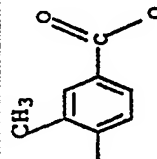
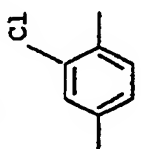
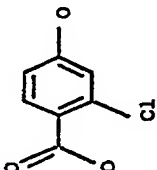
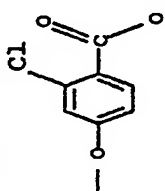
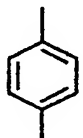
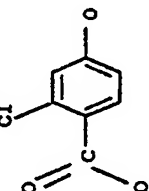
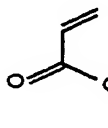
65

Bsp.	Z <sup>1</sup> -Y <sup>1</sup> -	A <sup>1</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup>
12	"	"	"		"	"	"
13	"	"	"		"	"	"
14	"	"	"		"	"	"
15	"	"	"		"	"	"

Bsp.	Z <sup>1</sup> -Y <sup>1</sup> -	A <sup>1</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup>
16	"	"	"		"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
17	"	"	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
18	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	"	"
19	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
20	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
21	"	"	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
22	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
23	"	"	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
24	"	"	"		"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
25	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
26	"	"	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
27	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
28	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
29	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

Bsp.	Z <sup>1</sup> -Y <sup>1</sup> -	A <sup>1</sup>	T <sup>1</sup>	T <sup>2</sup>	T <sup>3</sup>	A <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup> -Z <sup>2</sup>
30	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	"	"
31	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
32	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
33	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
34	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
35	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"	"	"	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"
36	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	"	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"
37	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"
38	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	"	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"
39	"	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"
40	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"	"	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"
41	"	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	"	"	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"
42		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"		"	"	"
43		C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	"		"	"	

Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
44	"	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	"		"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	
45	"	"				"	"
46	"	"				"	"
47	"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>				C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

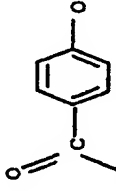
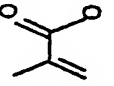
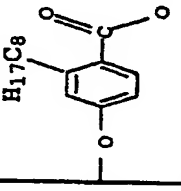
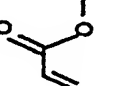
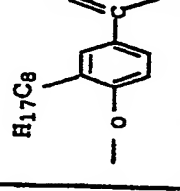
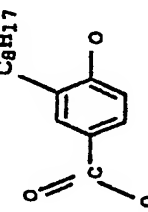
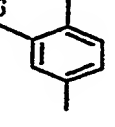
45

50

55

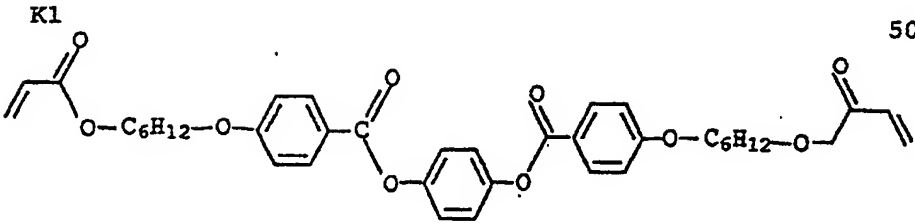
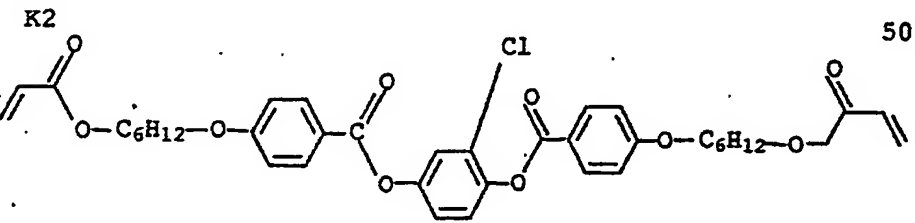
60

65

Bsp.	Z1-Y1-	A1	T1	T2	T3	A2	Y2-Z2
48	"	"	"	"		"	"
49		"		"	"	"	"
50		"		"		"	"
51	"	C8H16	"		"	C2H4	"

## Beispiel 52

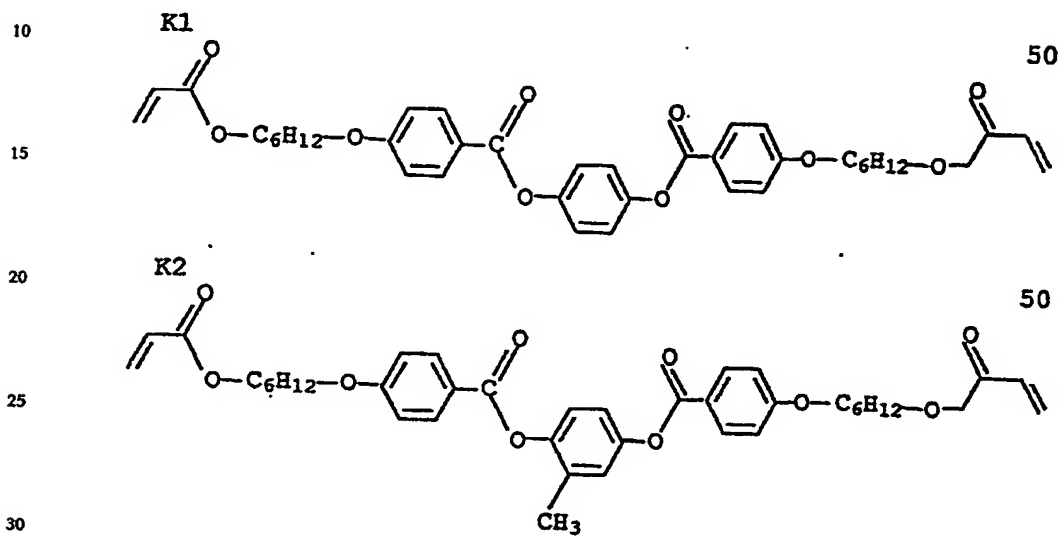
## Mischung 1

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
K1		50
K2		50
Phasenverhalten k. 50 n 98 i		

## Beispiel 53

## Mischung 2

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
------------	----------	-----------------------



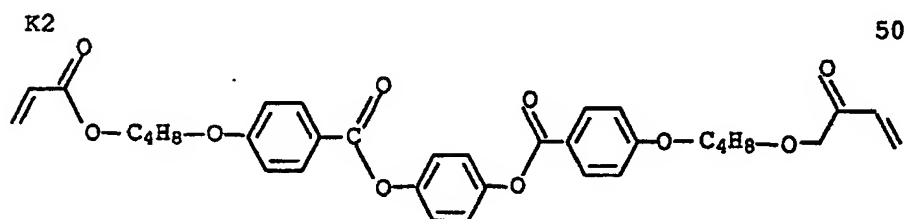
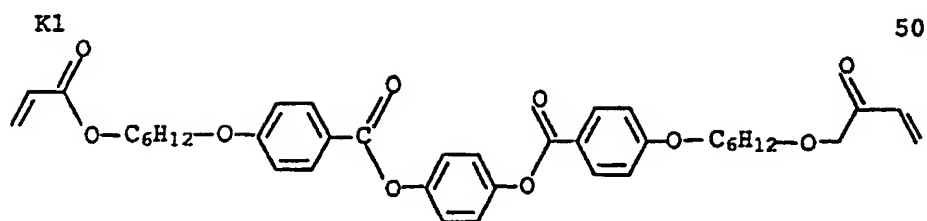
Phasenverhalten k 82 n 104 i



Beispiel 54

Mischung 3

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
------------	----------	-----------------------



Phasenverhalten k 98 n 106 i

## Beispiel 55

## Mischung 4

5

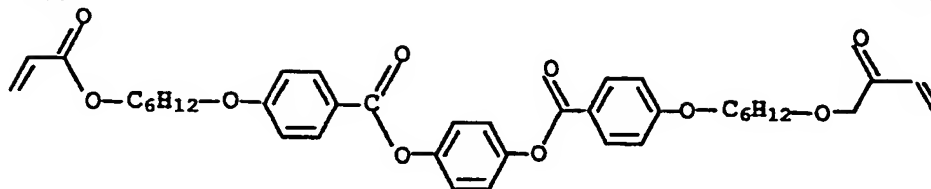
Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
------------	----------	-----------------------

10

K1

48,125

15

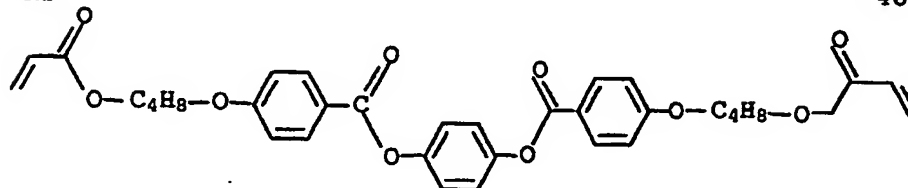


20

K2

48,125

25



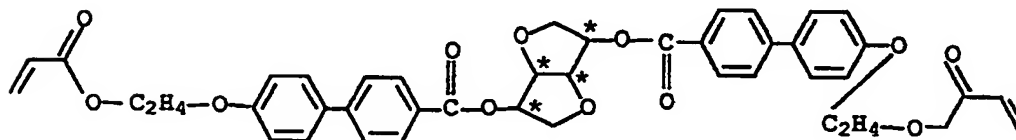
30

35

K3

3.75

40



45

50

Phasenverhalten: s 96 n 104 i Farbe: rot

55

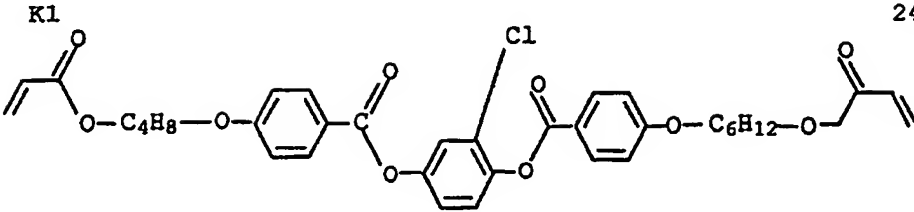
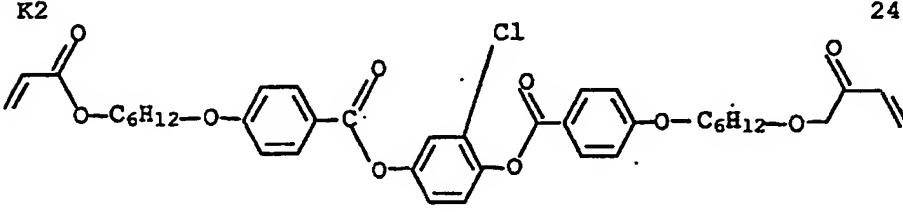
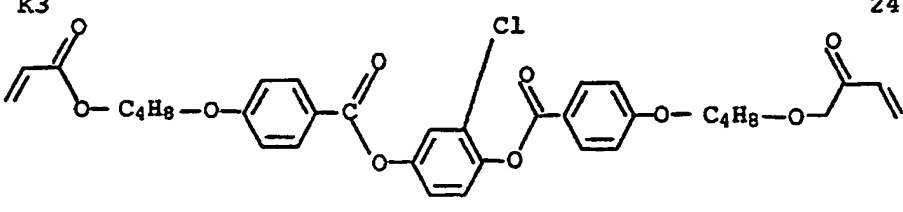
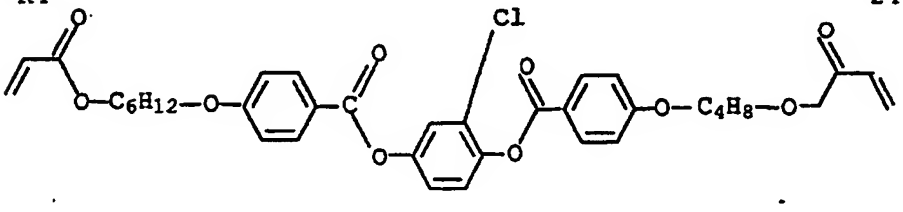
60

65

# DE 44 08 171 A1

Beispiel 56

Mischung 5

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)	
K1		24	5
K2		24	10
K3		24	15
K4		24	20
K5 wie K3, Mischung 4		4	25
Phasenverhalten: s 57 ch 76 i	Farbe: blaugrün		30
			35
			40
			45
			50
			55
			60
			65

Beispiel 57

Mischung 6

5

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
K1	} wie K1 - K4 Mischung 5	25
K2		25
K3		25
K4		25

10

15

20

25

Phasenverhalten: s 60 n 97 i

Beispiel 58

30

Mischung 7

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
K1	} wie K1 - K4 Mischung 5	21,71
K2		21,71
K3		21,71
K4		21,71
K5		9,65

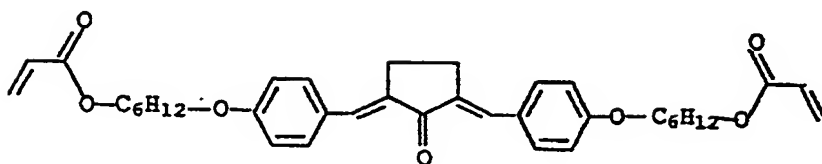
35

40

45

50

55



60

K6 wie K3, Mischung 4

3,5

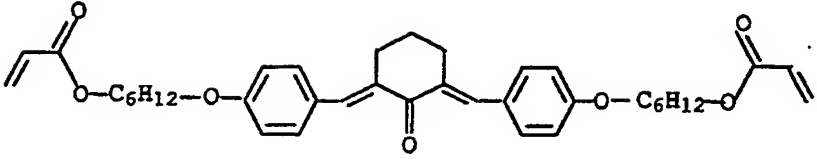
Phasenverhalten: s 60 ch 97 i Farbe: rotgrün

65

## DE 44 08 171 A1

Beispiel 59

Mischung 8

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)	
K1	} wie Mischung 7	21,71	5
K2		21,71	10
K3		21,71	15
K4		21,71	20
K5		9,65	25
			30
K6 wie Mischung 7		3,5	35
Phasenverhalten s 55 ch 95 i.	Farbe: grün		40

## Beispiel 60

## Mischung 9

5

Komponente	Struktur	Konzentration (mol-%)
------------	----------	-----------------------

10

K1

21,71

K2

21,71

15

K3

21,71

K4

21,71

20

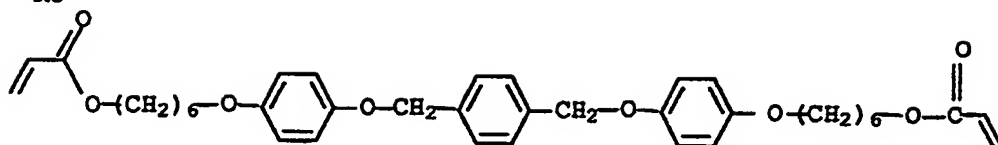
K<sub>1</sub> - K<sub>4</sub> wie Mischung 7

25

K5

9,65

30



35

40

K6 wie K6, Mischung 7

3,5

Phasenverhalten: s 55 ch 94 i Farbe: rot/grün

45

## Beispiel 61

## Mischung 10

50

Komponente

Struktur

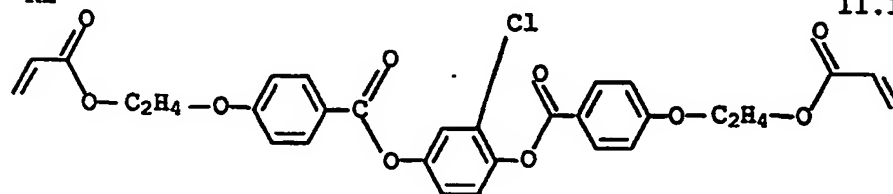
Konzentration (mol-%)

55

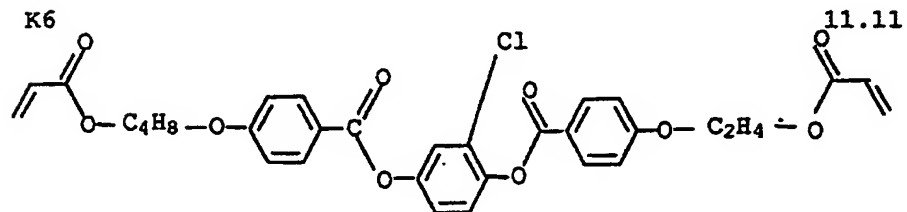
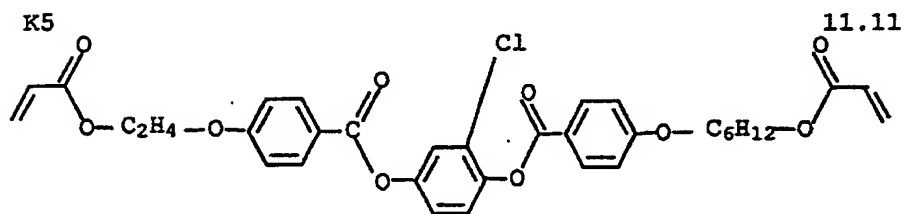
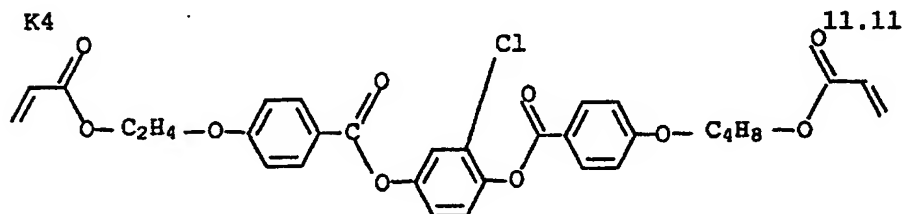
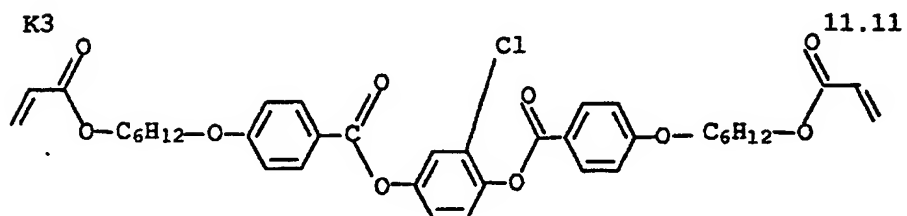
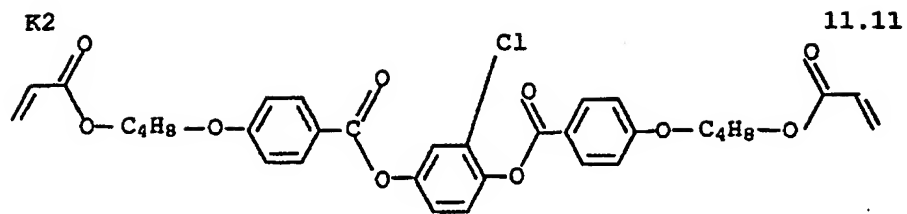
K1

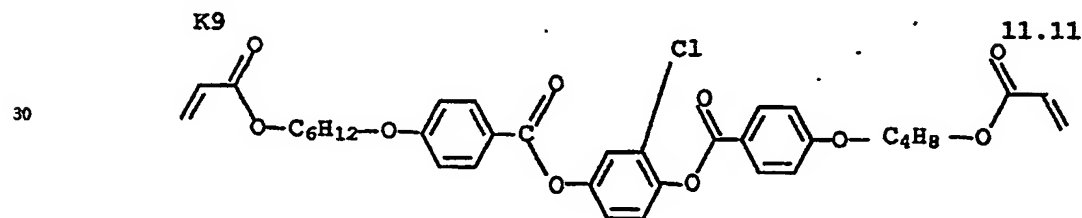
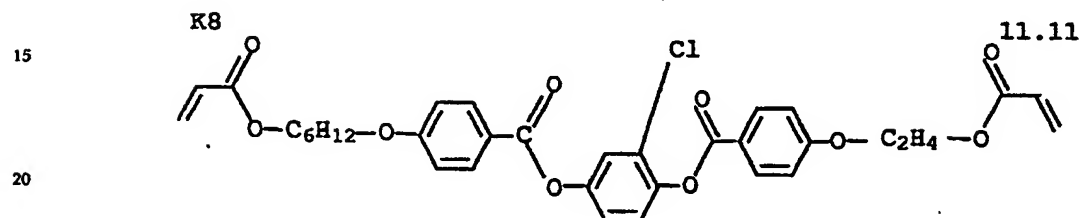
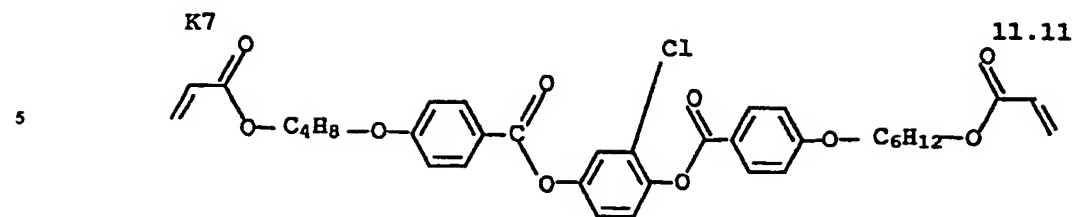
11.12

60



65





Phasenverhalten: s 11 n 101 i

40 Beispiel 62

Mischung 11

45 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,8%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 1,99%.  
Phasenverhalten: s 34 ch 92 i farblos

Beispiel 63

50 Mischung 12

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,78%  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 2,98%.  
Phasenverhalten: s 44 ch 90 i Farbe: rot

55 Beispiel 64

Mischung 13

60 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,72 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,52 mol-%.  
Phasenverhalten: s 51 n 80 i Farbe: grün

65 Beispiel 65

Mischung 14

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,67 mol-%.



K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,97 mol-%.  
Phasenverhalten: s 65 ch 75 i Farbe: blaugrün

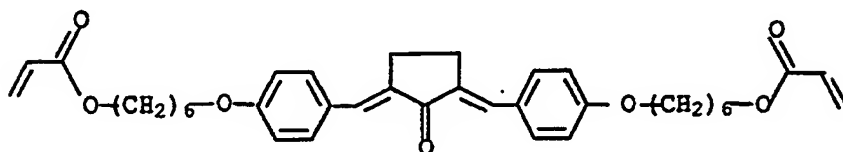
Beispiel 66

5

Mischung 15

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 9,61 mol-%.

10



15

in einer Konzentration von 10 mol-%  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%.  
Phasenverhalten: s 63 ch 96 i Farbe: grün

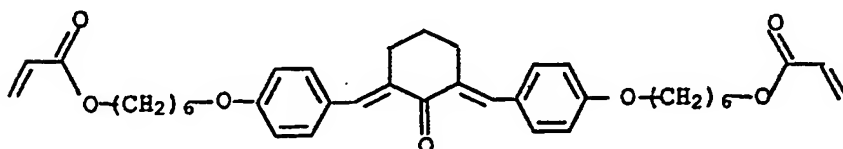
20

Beispiel 67

Mischung 16

25

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



30

35

in einer Konzentration von 10 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%  
Phasenverhalten: s 51 n 87 i Farbe: grün

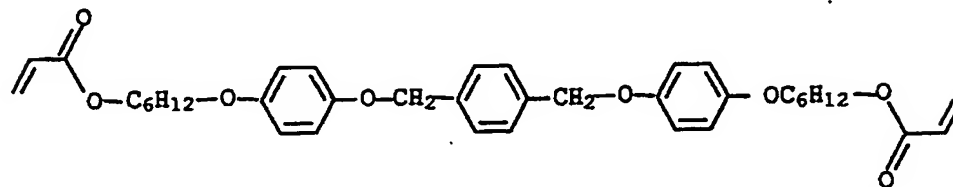
Beispiel 68

40

Mischung 17

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 9,61 mol-%.

45



50

55

in einer Konzentration von 10 mol-%  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%.  
Phasenverhalten: s 63 ch 78 i Farbe: grün

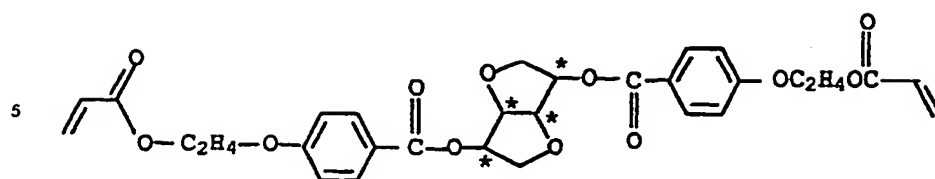
Beispiel 69

60

Mischung 18

Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,67 mol-%.

65



10 in einer Konzentration von 3,97 mol-%.  
Phasenverhalten: ch 91 i farblos

#### Beispiel 70

15 Mischung 19

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 9,61 mol-%.  
Hexandioldiacrylat in einer Konzentration von 10 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,51 mol-%  
20 Phasenverhalten: s 50 ch 70 i Farbe: grün

#### Beispiel 72

#### Mischung 20

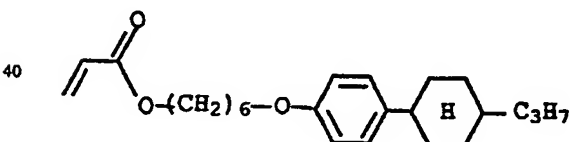
25 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.  
Hexandioldiacrylat in einer Konzentration von 20 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.  
Phasenverhalten: s 46 ch 61 i Farbe: grün

30

#### Beispiel 73

#### Mischung 21

35 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



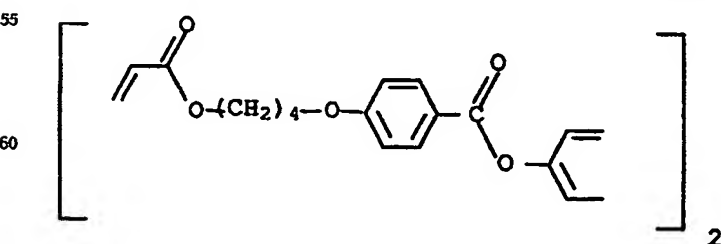
45 in einer Konzentration von 20 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%  
Phasenverhalten s 56 ch 80 i Farbe: grün bis rot

#### Beispiel 74

50

#### Mischung 22

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



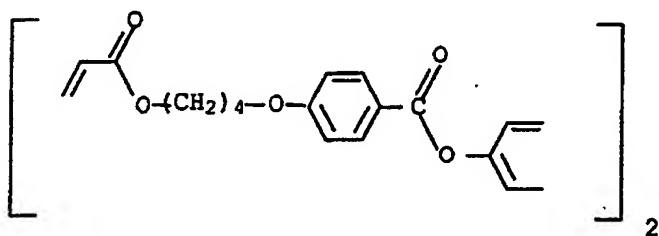
65

in einer Konzentration von 20 mol-%.  
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.  
Phasenverhalten: s 50 ch 82 i Farbe: grün

## Beispiel 75

## Mischung 23

5 Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%.



in einer Konzentration von 20 mol-%.

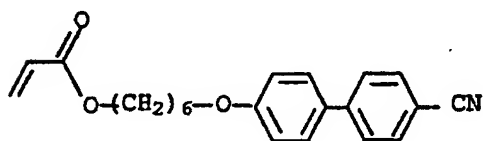
K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

Phasenverhalten s 49 ch 80,5 i

## Beispiel 76

## Mischung 24

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 8,5 mol-%



in einer Konzentration von 20 mol-%.

K6 aus Mischung 7 in einer Konzentration von 3,5 mol-%.

Phasenverhalten: s 53 ch 84 i Farbe: grün

## Beispiel 77

## Mischung 25

Komponenten der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,1 mol-%

K10 aus Mischung 18 in einer Konzentration von 9,1 mol-%.

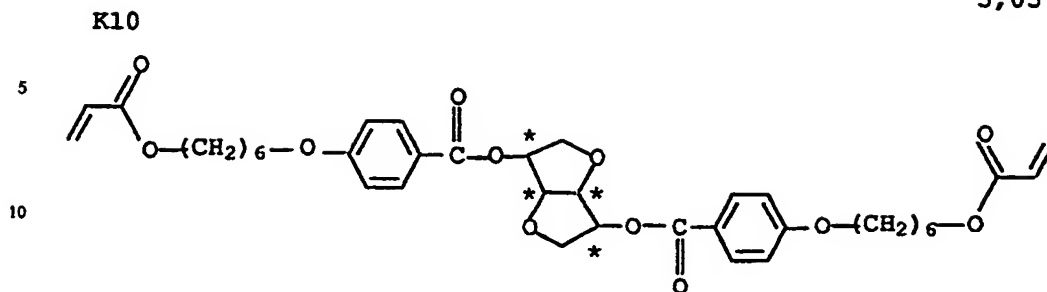
Phasenverhalten: ch 89 i Farbe: blau

## Beispiel 78

## Mischung 26

Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von jeweils 10,55%

5,05



Phasenverhalten: ch 91 i

Farbe: rot

Beispiel 79

Mischung 27

Komponente K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 10,33%

Komponente K10 aus Mischung 26 in einer Konzentration von 7,03%

Phasenverhalten: ch 90 i Farbe: blau

Beispiel 80

Mischung 28

5 Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 6,51 mol-%  
Styrol in einer Konzentration von 41,41 mol-%

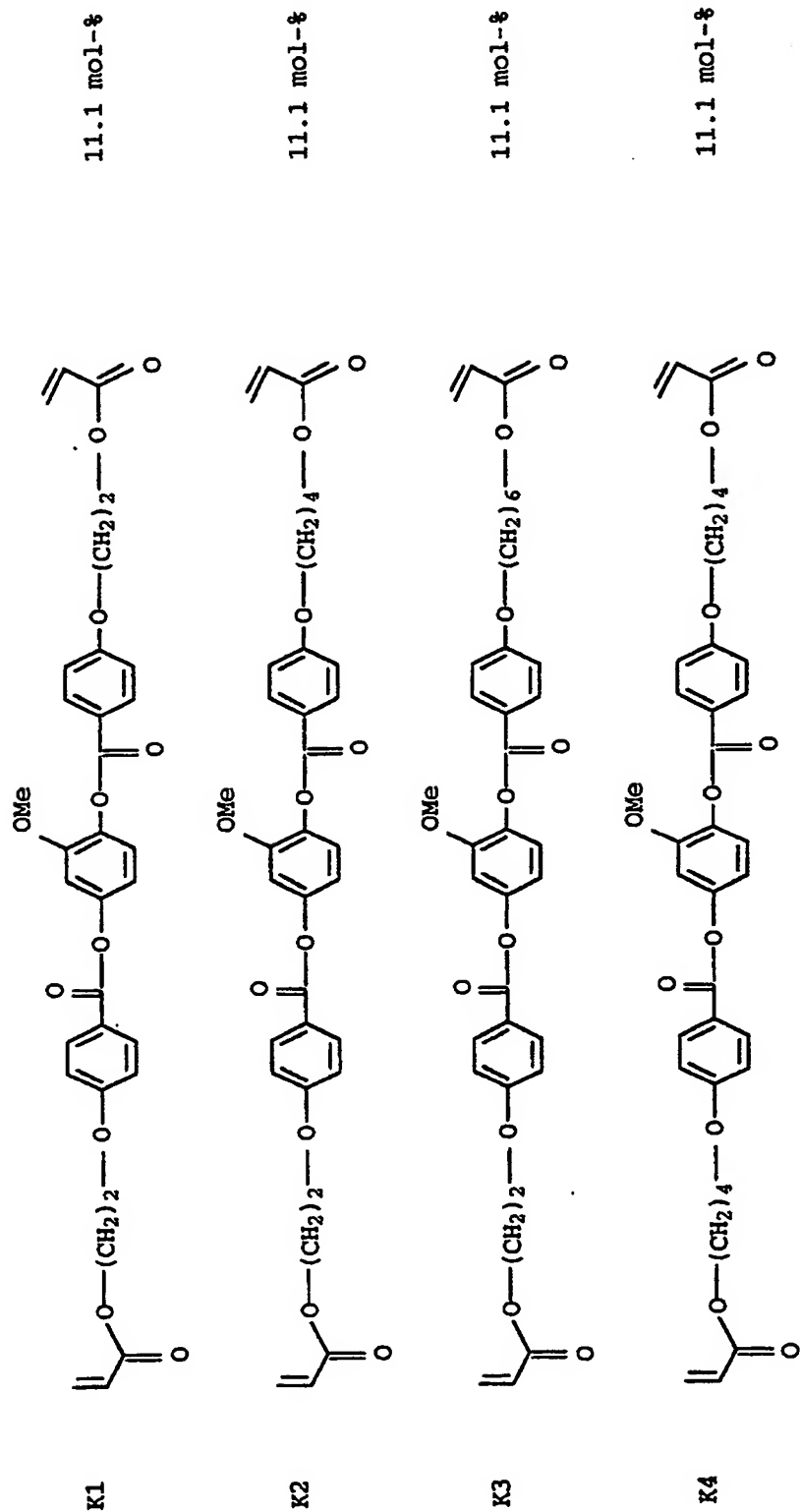
Phasenverhalten: ch 61-74 i

Beispiel 81

Mischung 29

Komponenten K1 bis K9 der Mischung 10 in einer Konzentration von 5,22 mol-%.  
Styrol in einer Konzentration von 53,02 mol-%

Phasenverhalten: ch 50-69 i

Beispiel 82  
Mischung 30

11.1 mol-%

11.1 mol-%

11.1 mol-%

11.1 mol-%

5

10

15

20

25

30

35

40

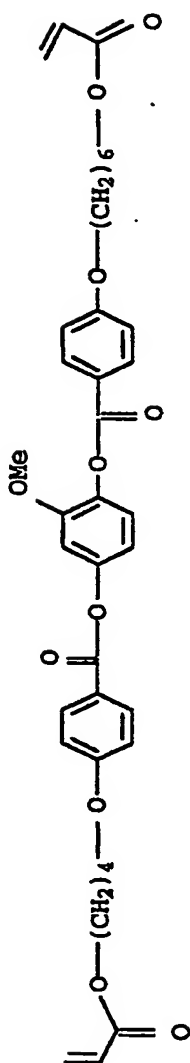
45

50

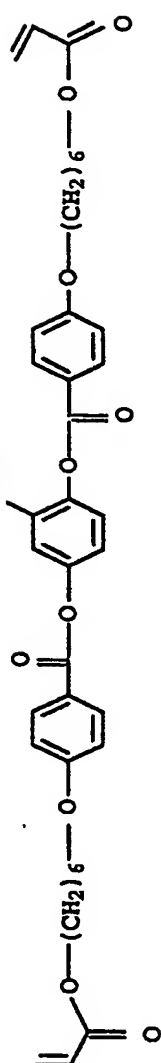
55

60

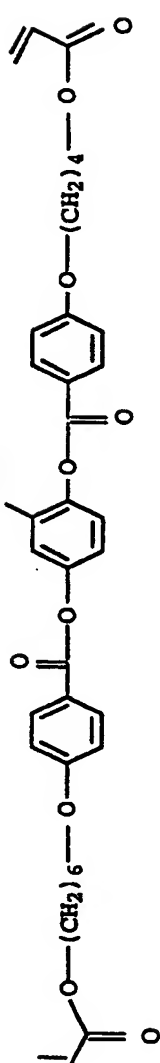
65



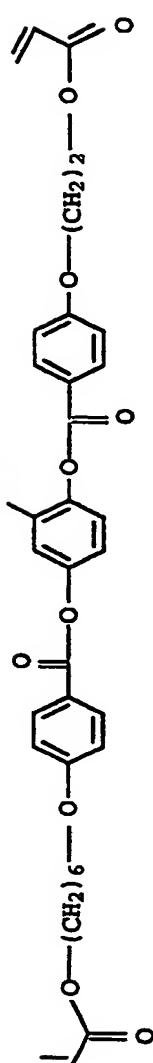
K5



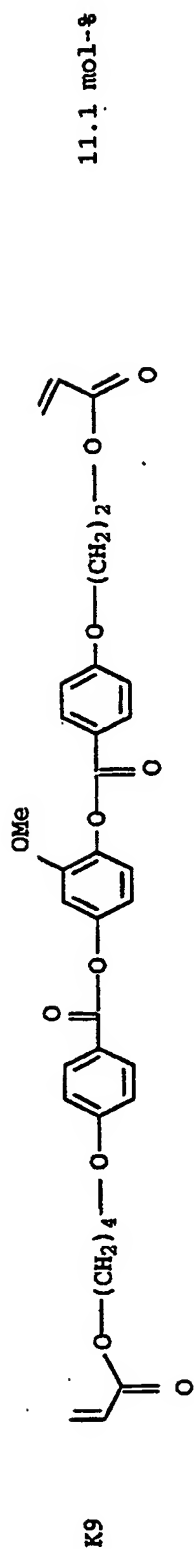
K6



K7



K8



Phasenverhalten: C < 25 N 43-48 I

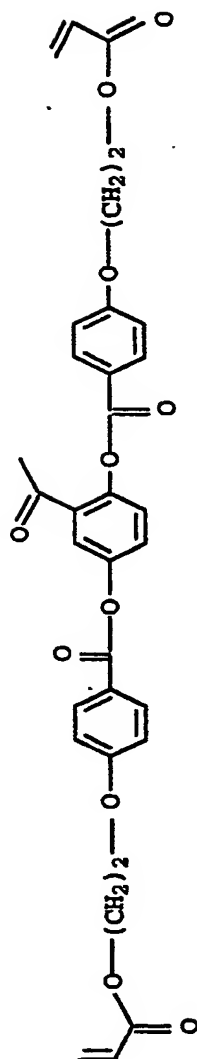
Beispiel 83  
Mischung 31

K1 bis K9 wie K9 in Mischung 30 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%  
K 10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N\* 45-49 I

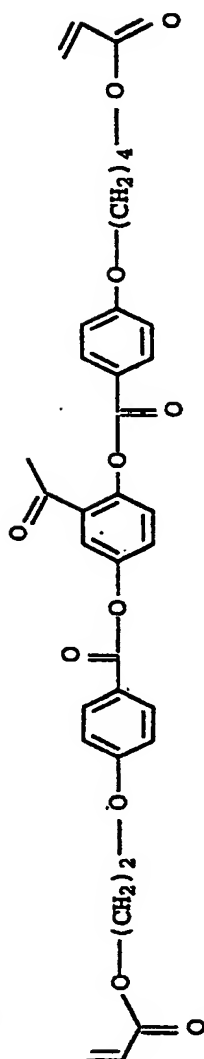
**Beispiel 84**  
**Mischung 32**

**K1**



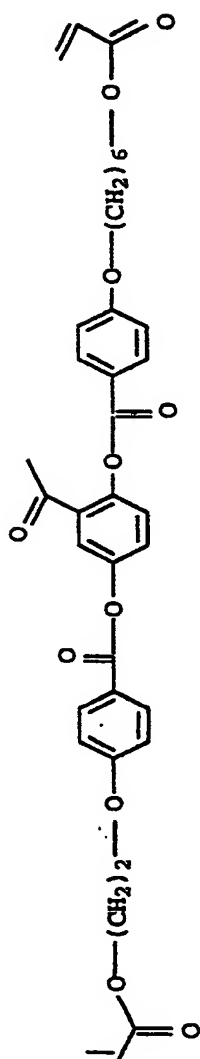
### 11.1 mol-%

K2



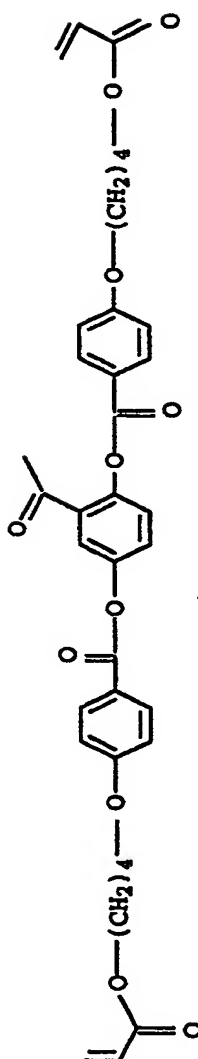
## 11.1 mol-%

K3



11.1 mol-%

**K4**



## 11.1 mol-%

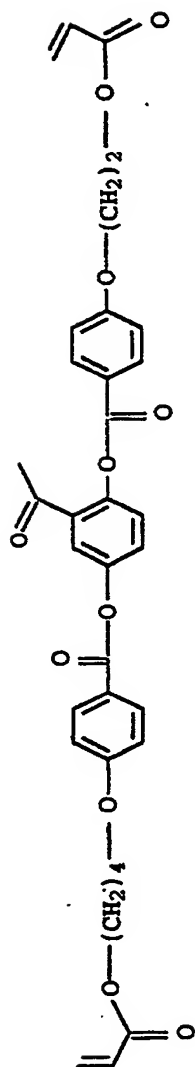


11.1 mol-%

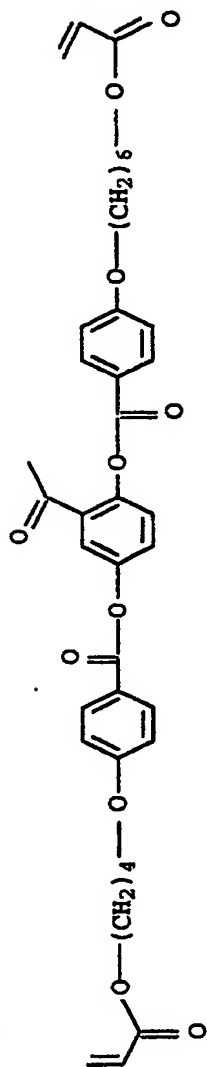
11.1 mol-%

11.1 mol-%

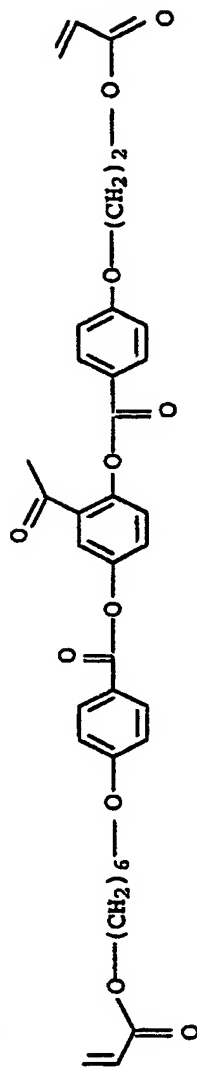
11.1 mol-%



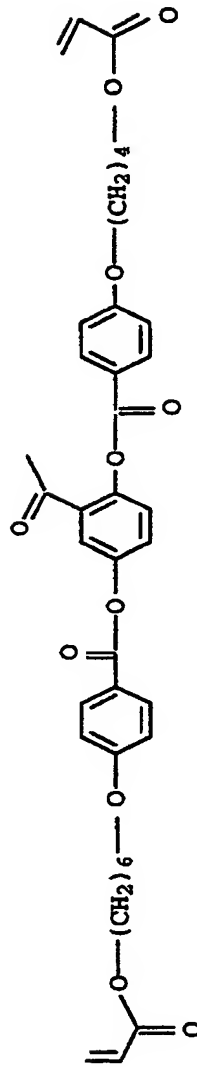
K5



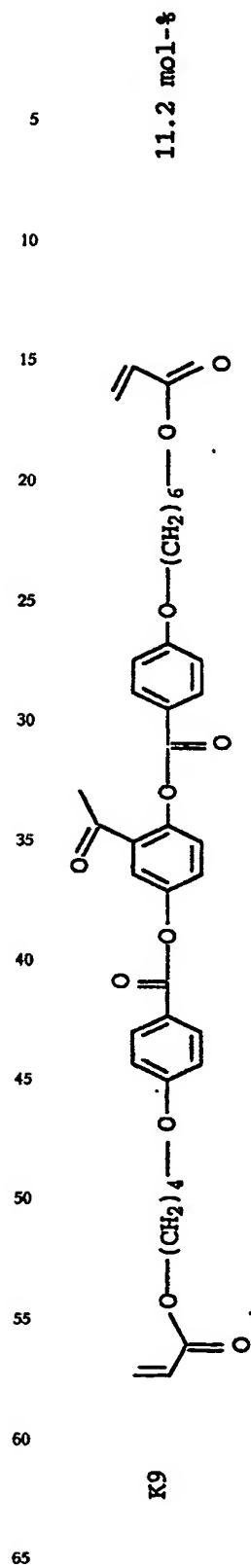
K6



K7



K8



Phasenverhalten: C < 25 N 36-39 I

Beispiel 85

Mischung 33

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 32 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%

K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

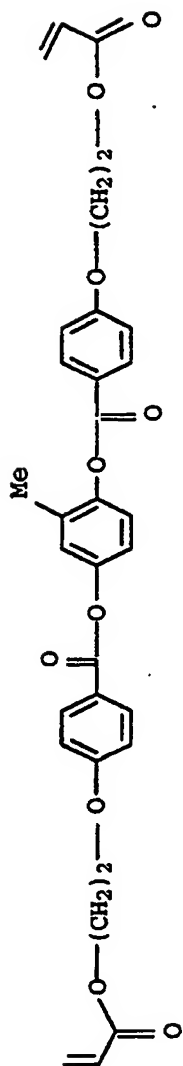
Phasenverhalten: C < 25 N\* 46-47 I

11.1 mol-%

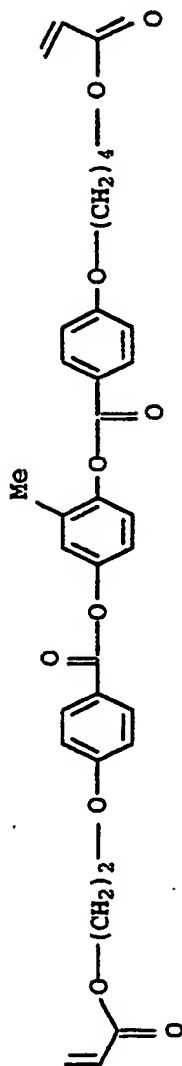
11.1 mol-%

11.1 mol-%

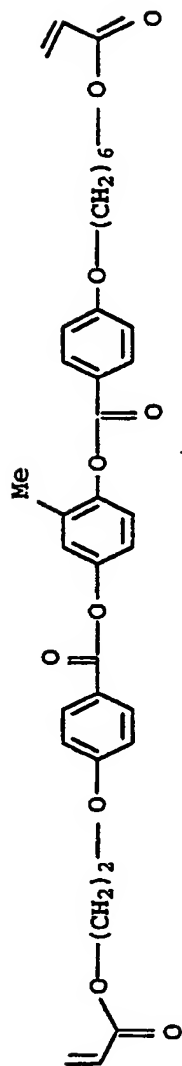
11.1 mol-%



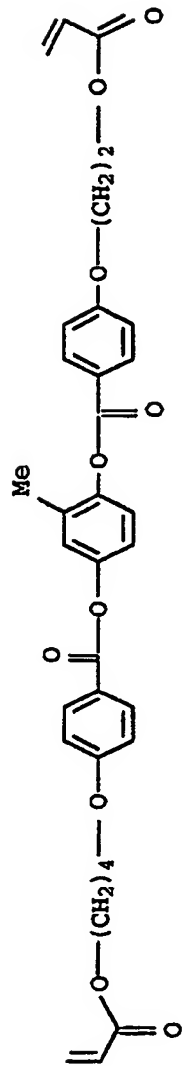
K1



K2



K3



K4

5

10

15

20

25

30

35

40

45

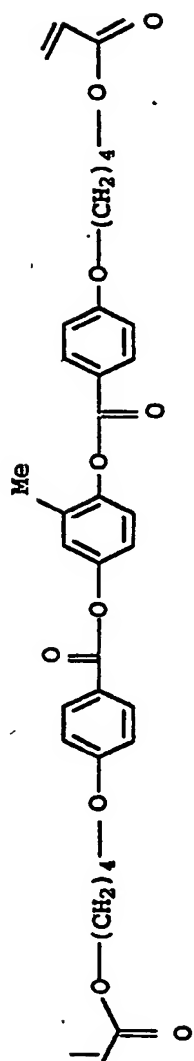
50

55

60

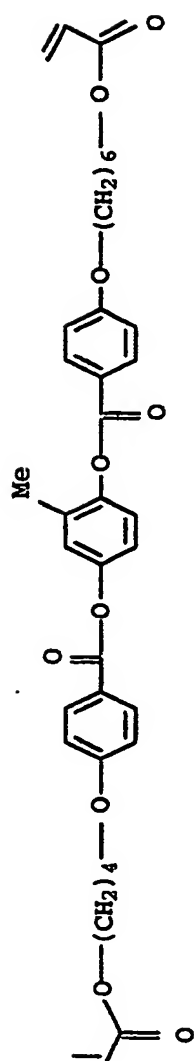
65

11.1 mol-%



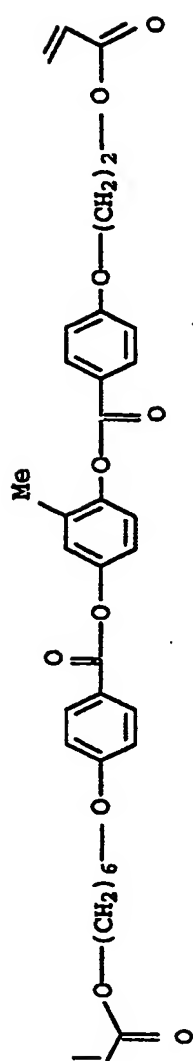
K5

11.1 mol-%



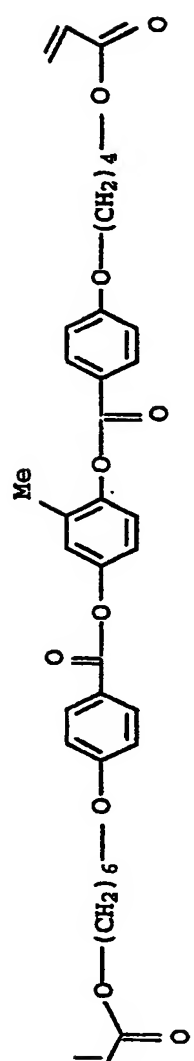
K6

11.1 mol-%

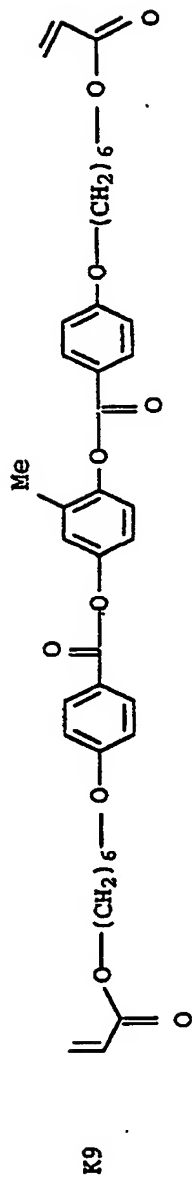


K7

11.1 mol-%



K8



Phasenverhalten: C < 25 N 78-81 I

Beispiel 87

Mischung 35

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 34 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%  
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N\* 78-81 I

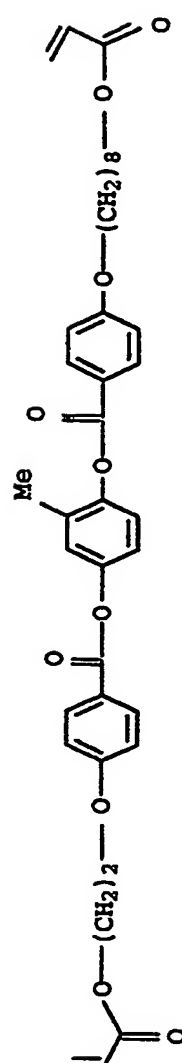
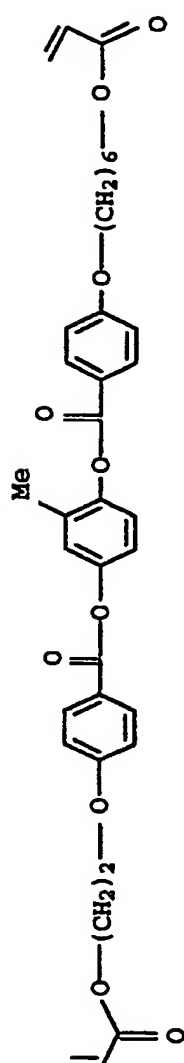
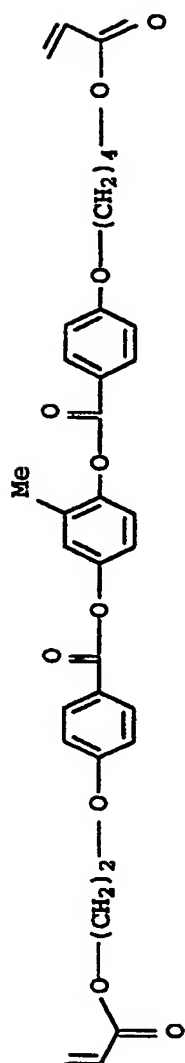
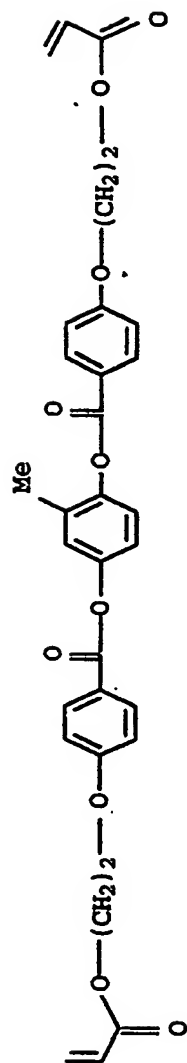
Beispiel 88  
Mischung 36

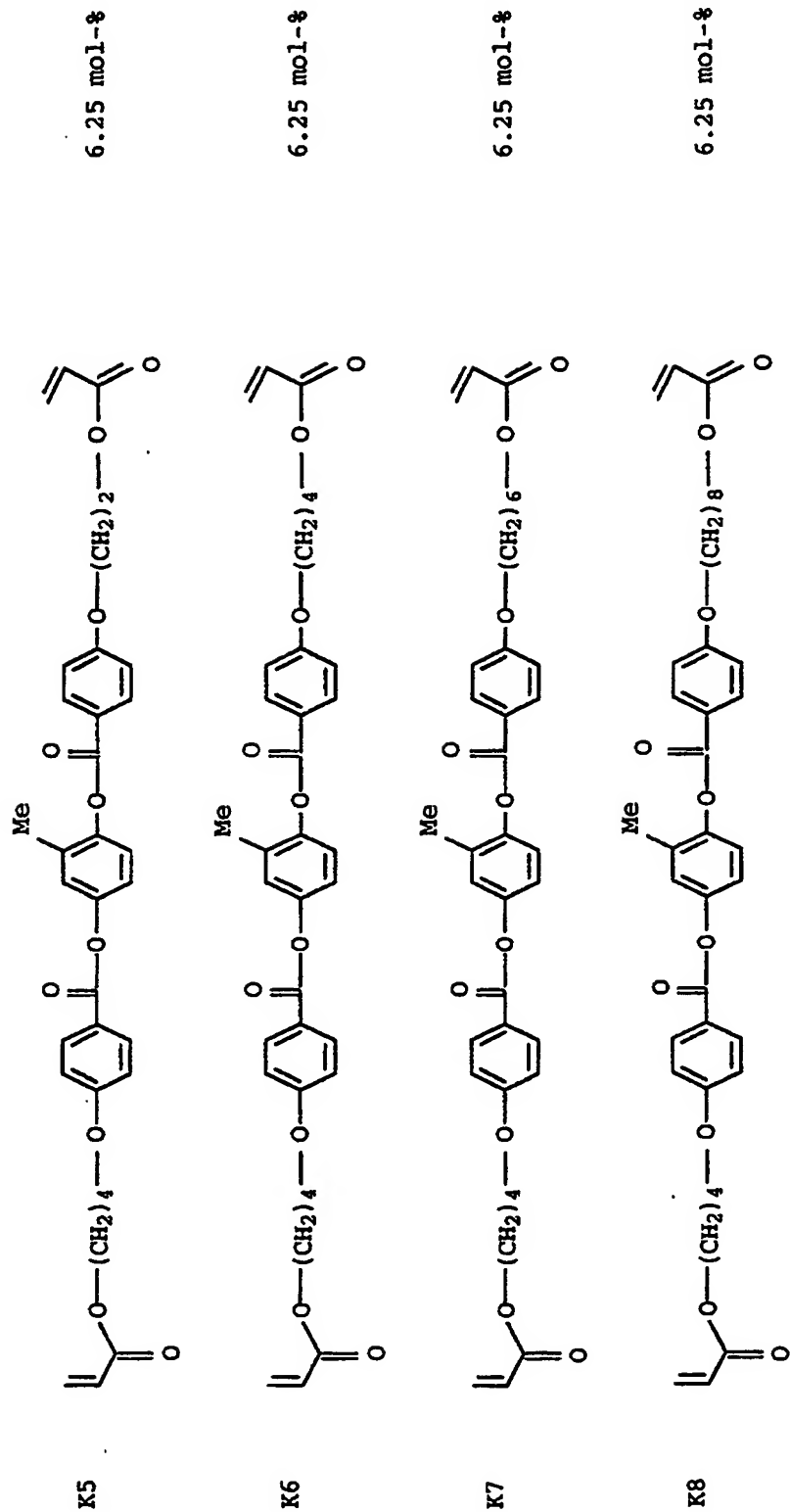
6.25 mol-%

6.25 mol-%

6.25 mol-%

6.25 mol-%





5

6.25 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

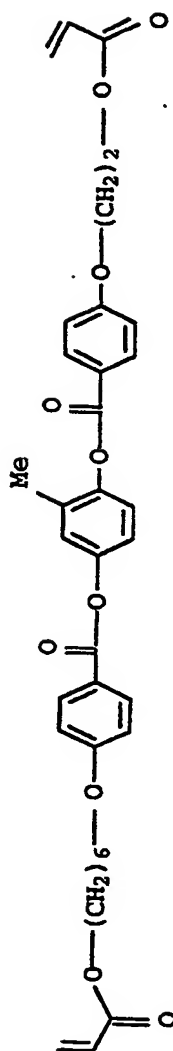
45

50

55

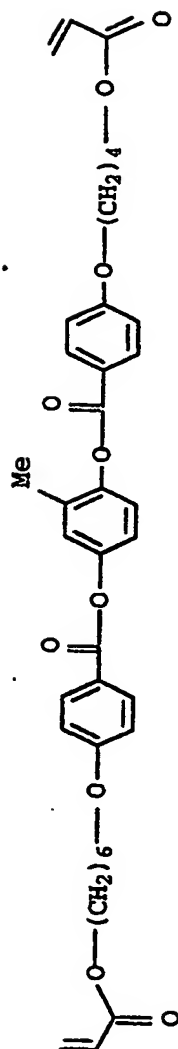
60

65



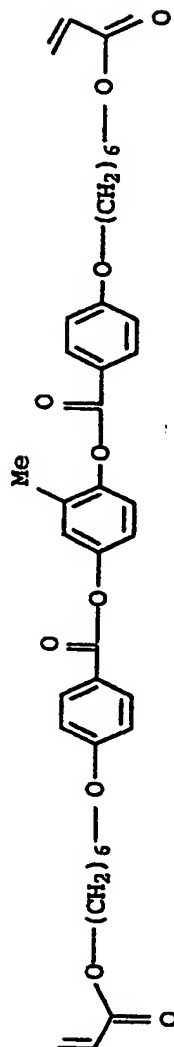
K9

6.25 mol-%



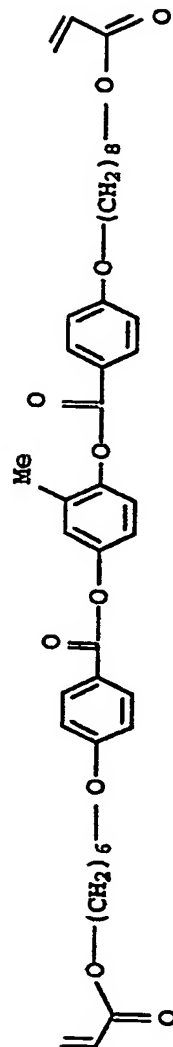
K10

6.25 mol-%



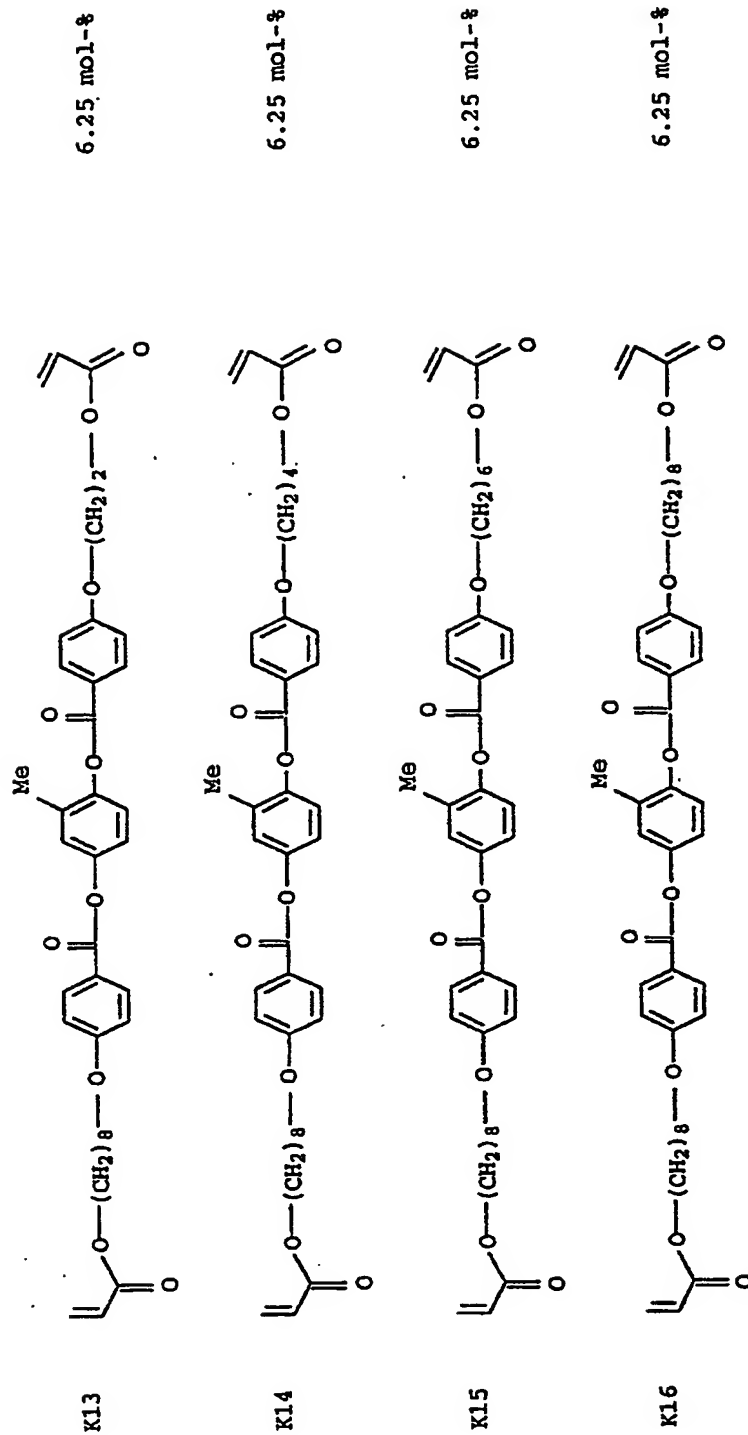
K11

6.25 mol-%



K12





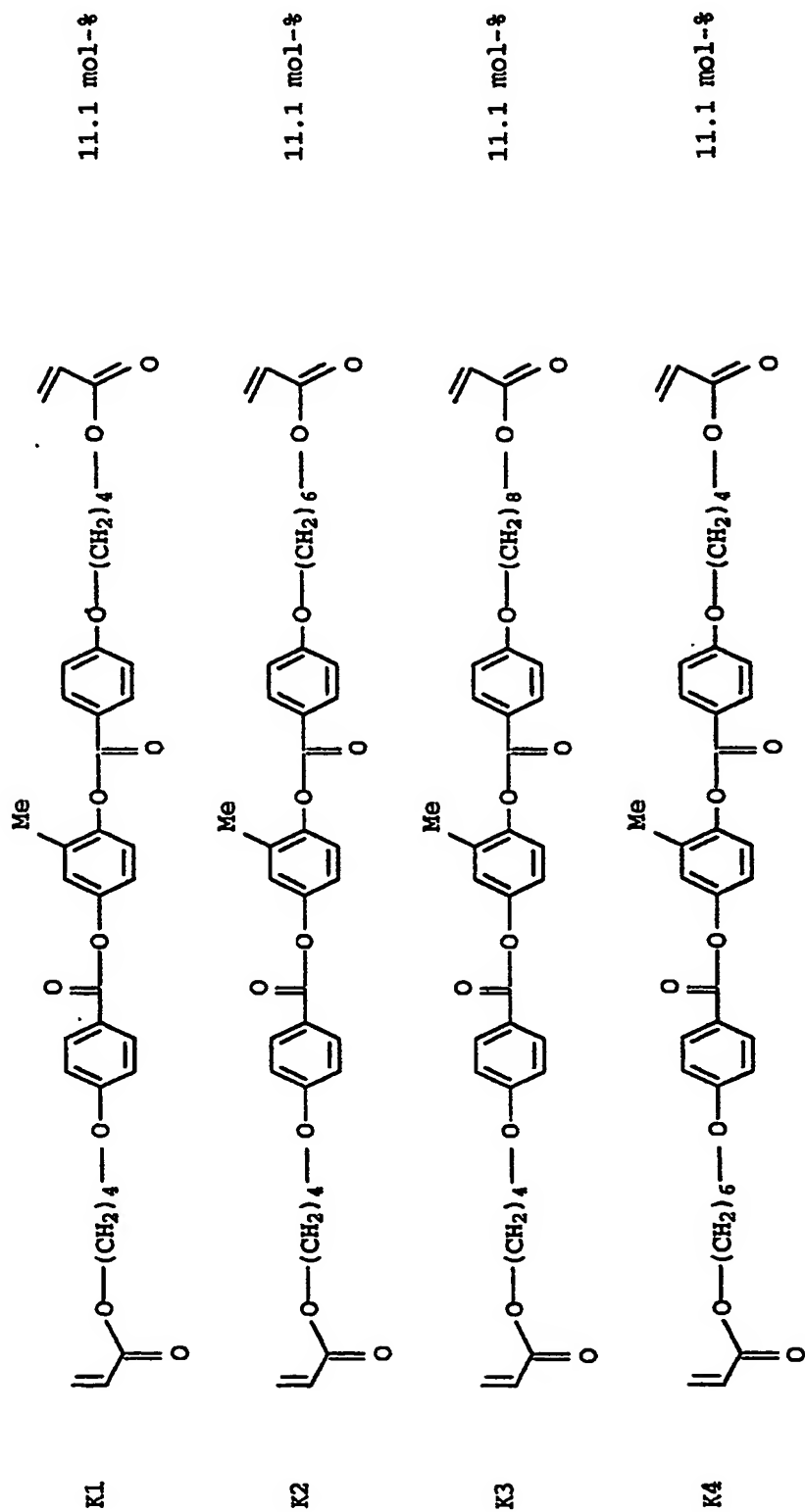
**Phasenverhalten: C < 25 N 66-67 I**

Beispiel 89  
Mischung 37

K 1 bis K16 in Mischung 36 in einer Konzentration von jeweils 5.9 mol-%  
K17 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N° 63-66 I

Beispiel 90  
Mischung 38

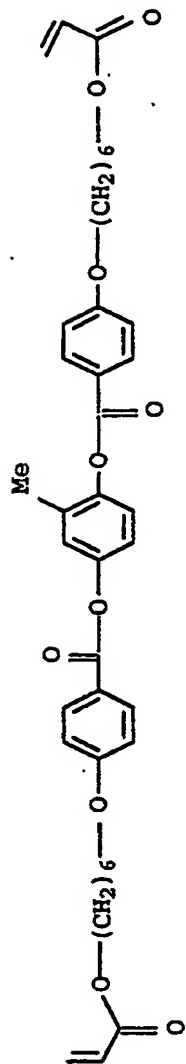


11.1 mol-%

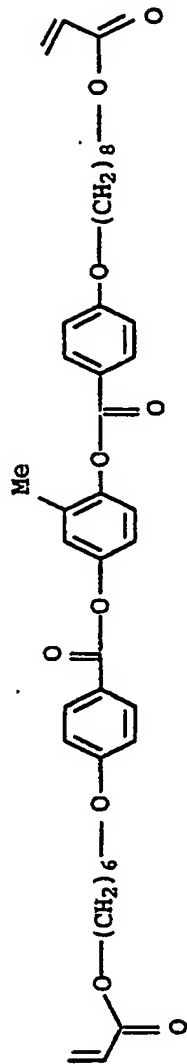
11.1 mol-%

11.1 mol-%

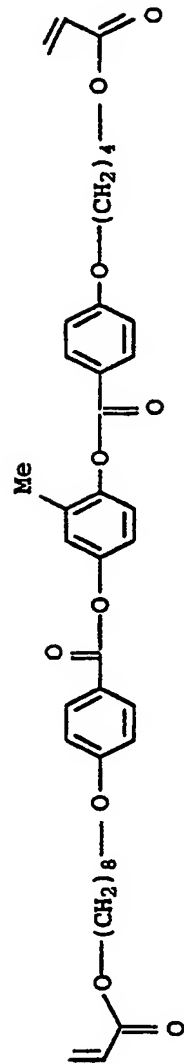
11.1 mol-%



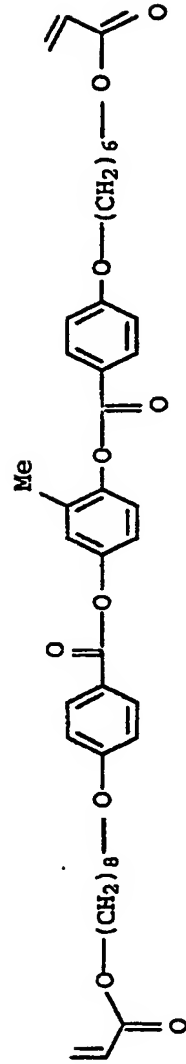
K5



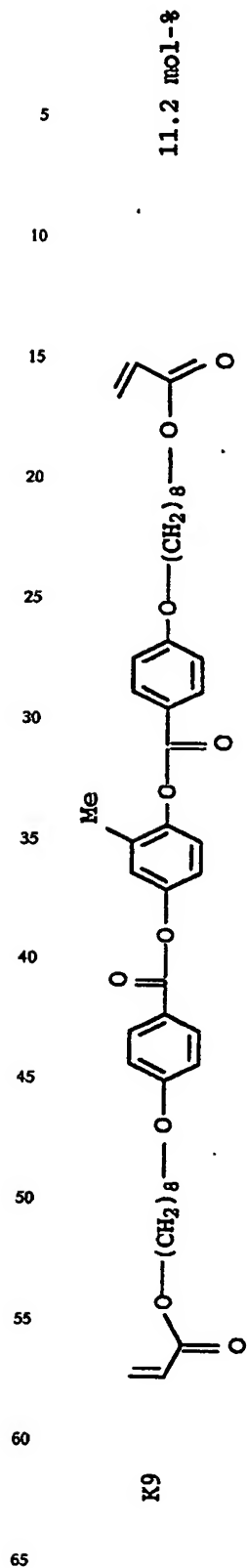
K6



K7



K8



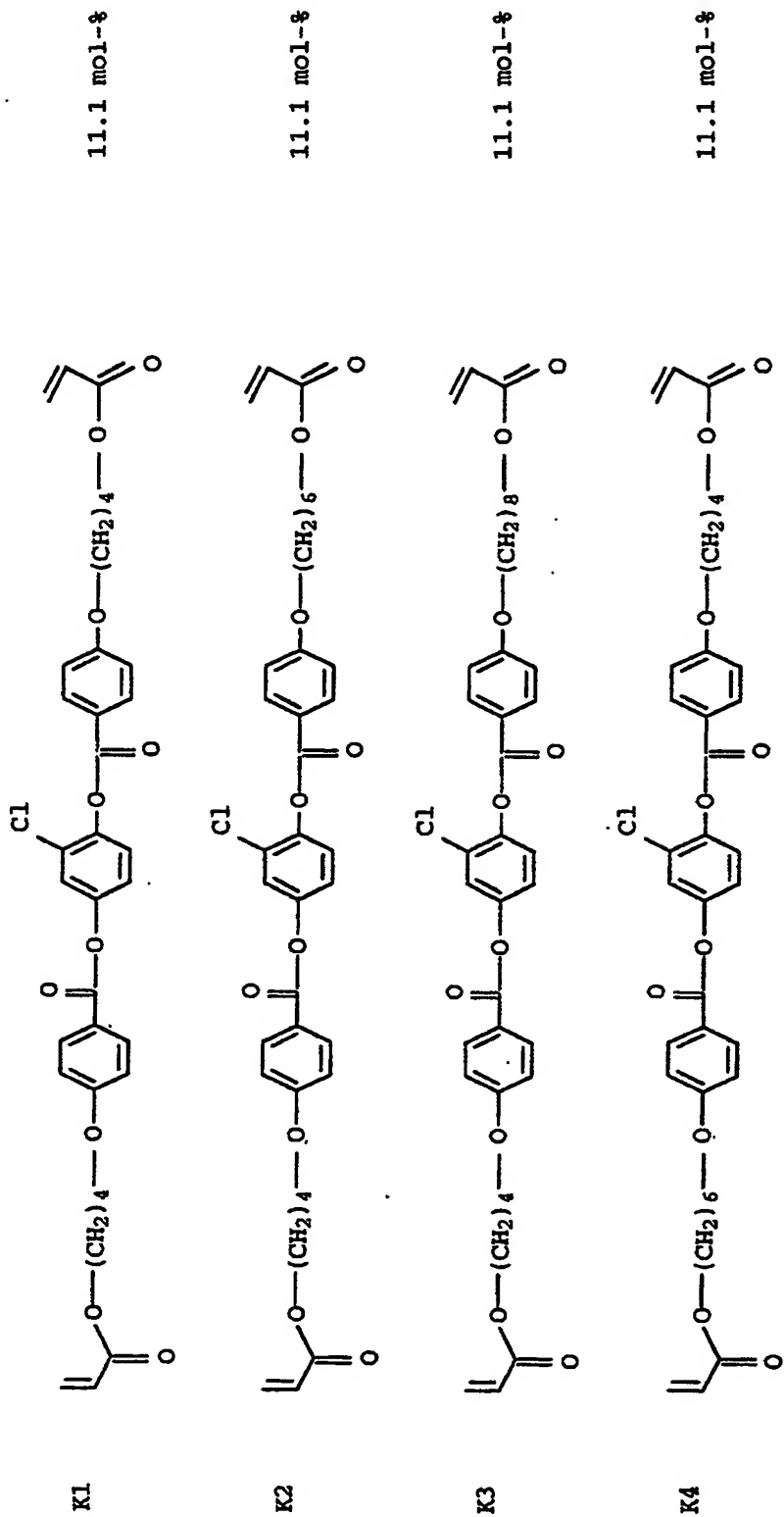
Phasenverhalten: C < 25 N 81-83 I

Beispiel 91  
Mischung 39

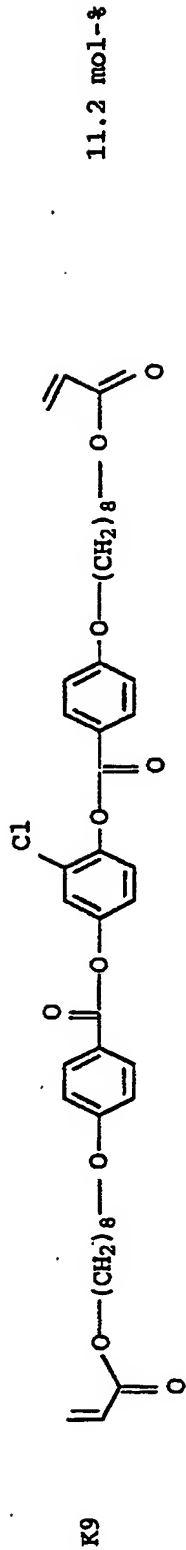
K 1 bis K9 wie K9 in Mischung 38 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%  
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N\* 80-82 I

Beispiel 92  
Mischung 40







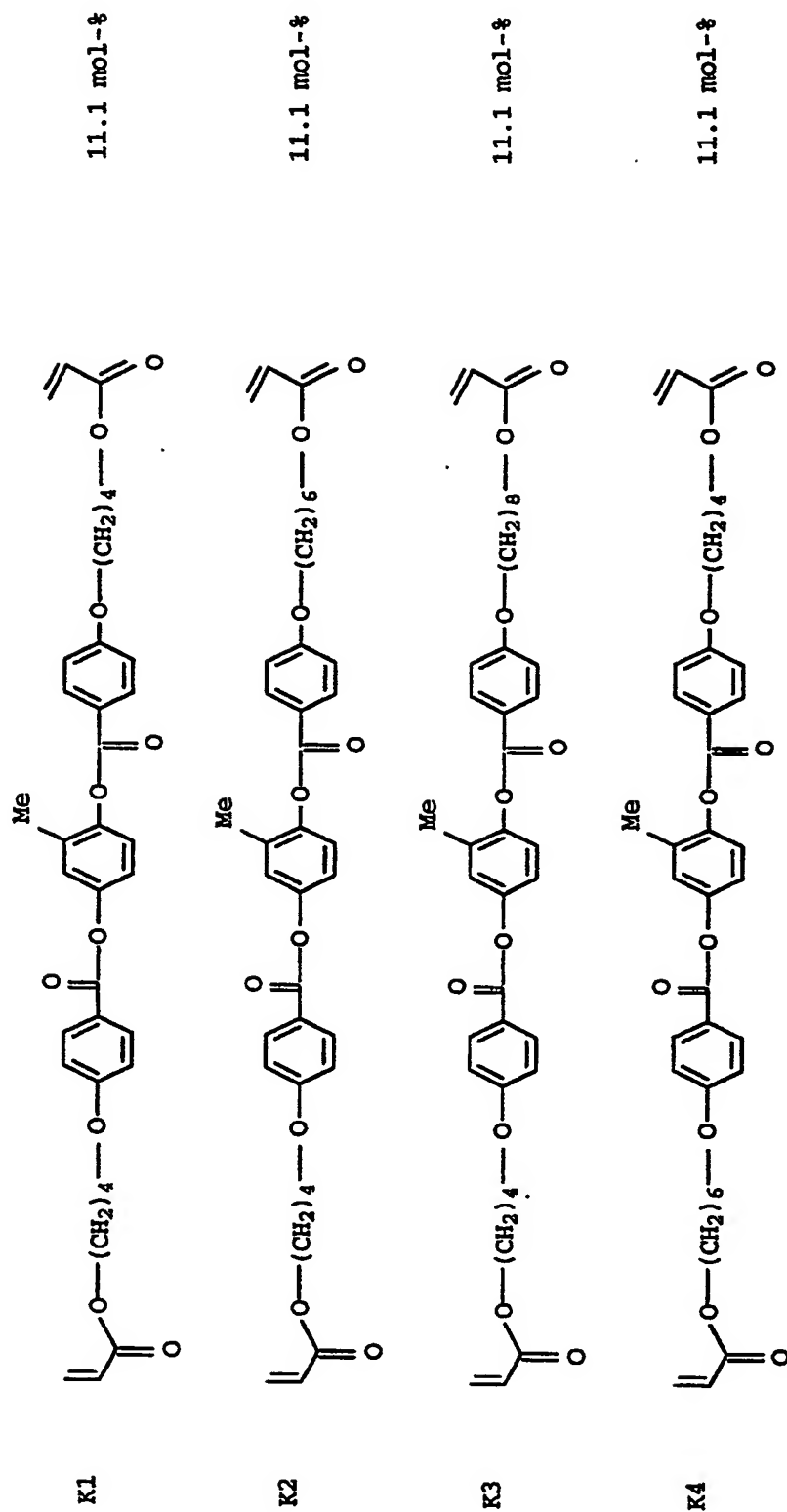
Phasenverhalten: C 32 N 93-95 I

Beispiel 93  
Mischung 41

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 40 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%  
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

Phasenverhalten: C 25 N\* 87-90 I

Beispiel 94  
Mischung 42



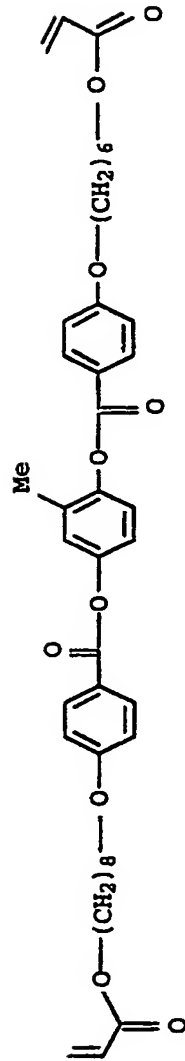
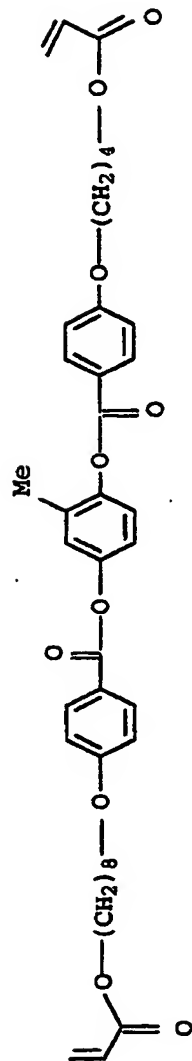
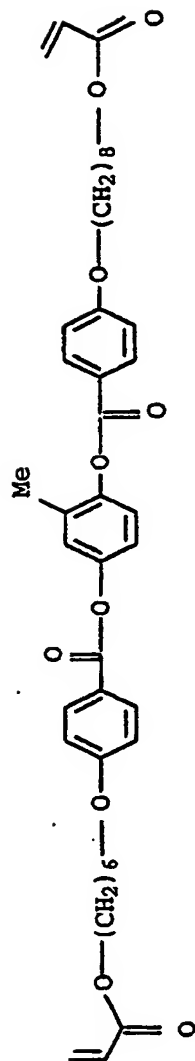
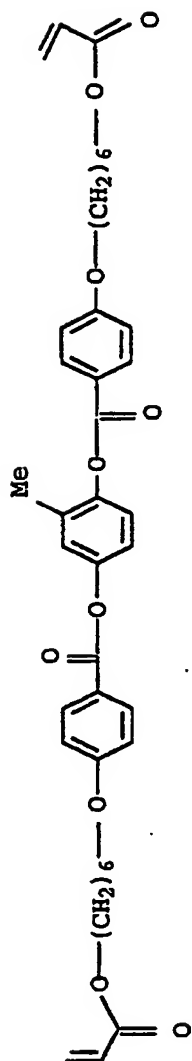


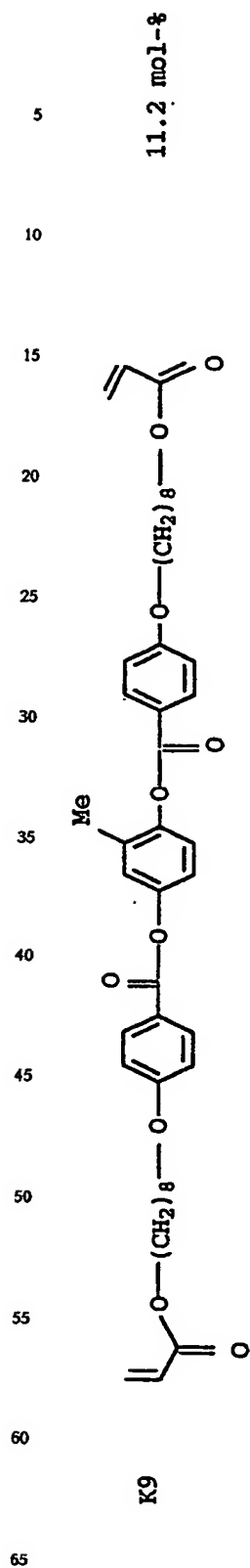
11.1 mol-%

11.1 mol-%

11.1 mol-%

11.1 mol-%





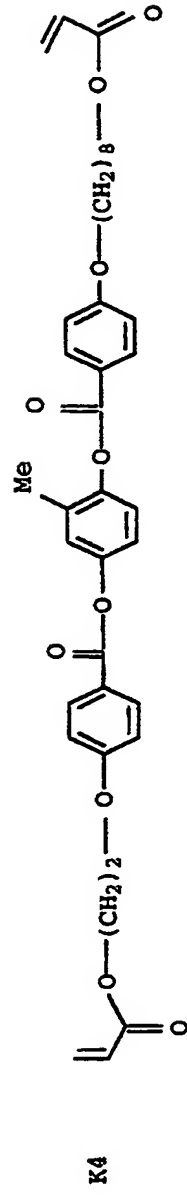
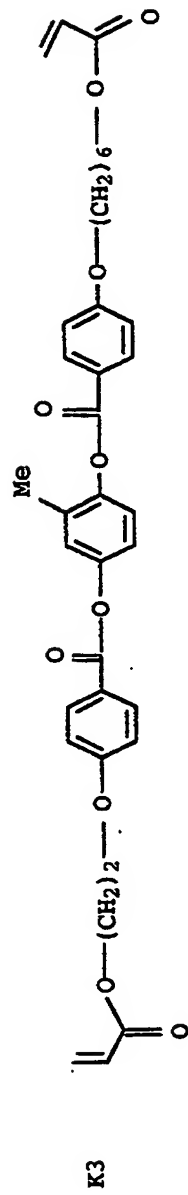
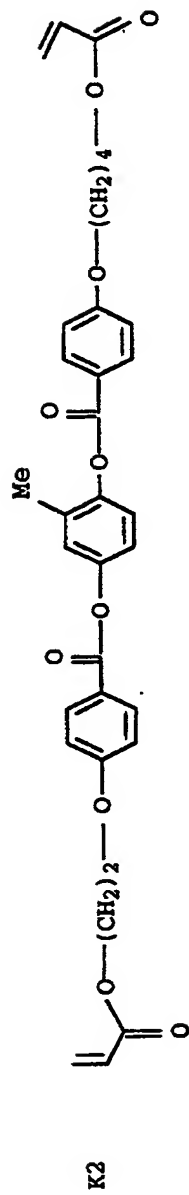
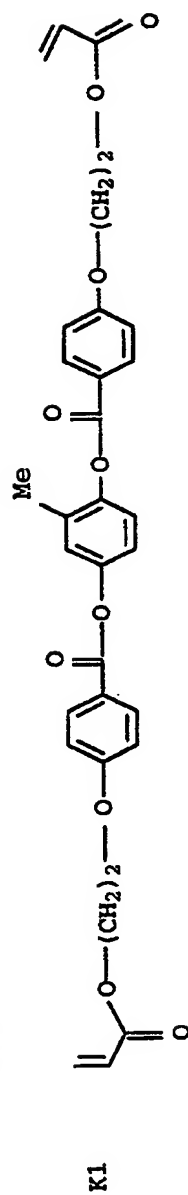
Phasenverhalten: C &lt; 25 N 81-83 I

**Beispiel 95**  
**Mischung 43**

K 1 bis K9 wie K1 bis K9 in Mischung 42 in einer Konzentration von jeweils 10.6 mol-%  
K10 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4.6 mol-%

**Phasenverhalten: C < 25 N° 81-82 I**

Beispiel 96  
Mischung 44



5

5.62 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

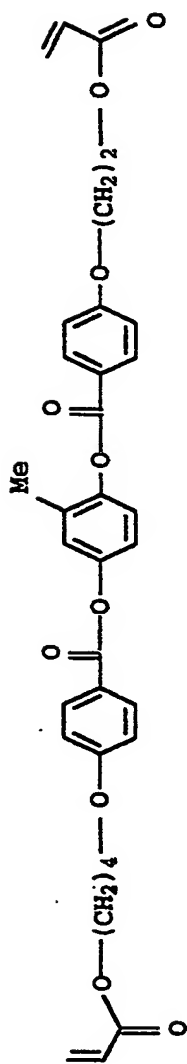
45

50

55

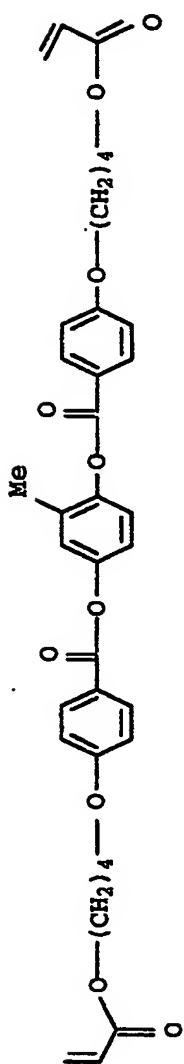
60

65



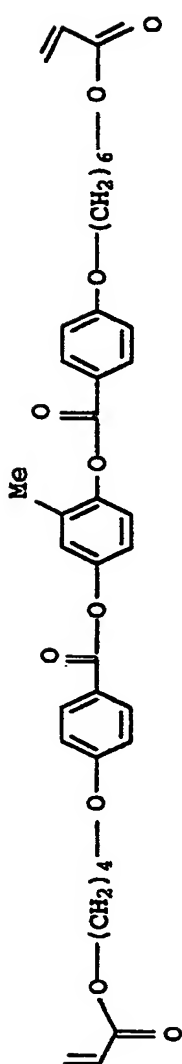
K5

5.62 mol-%



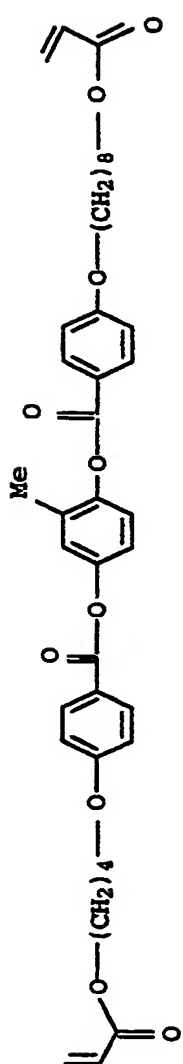
K6

5.62 mol-%

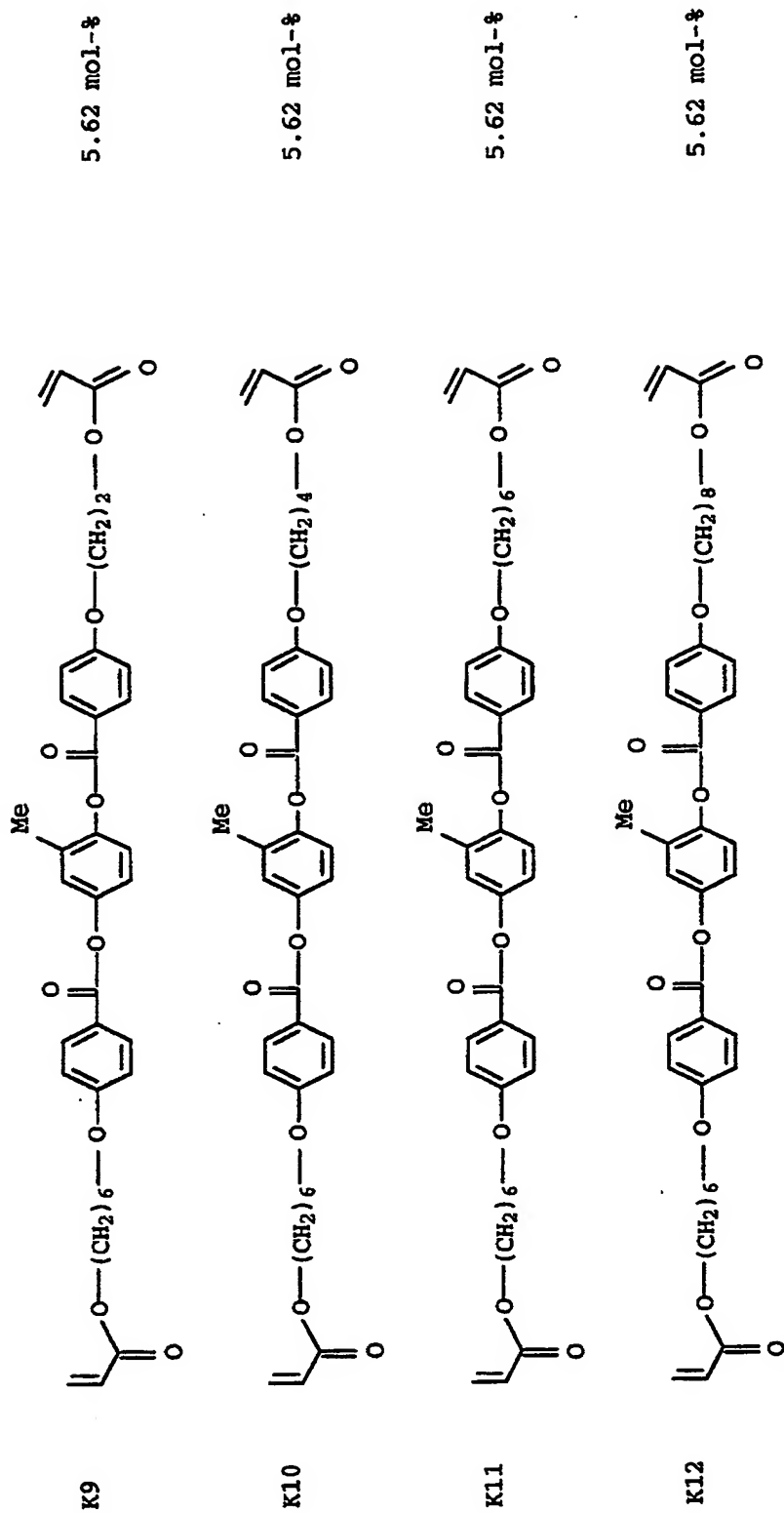


K7

5.62 mol-%



K8



5

5.62 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

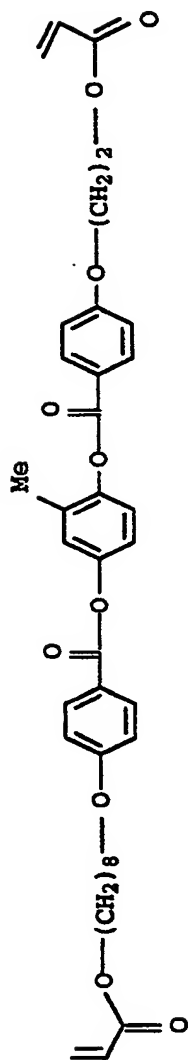
45

50

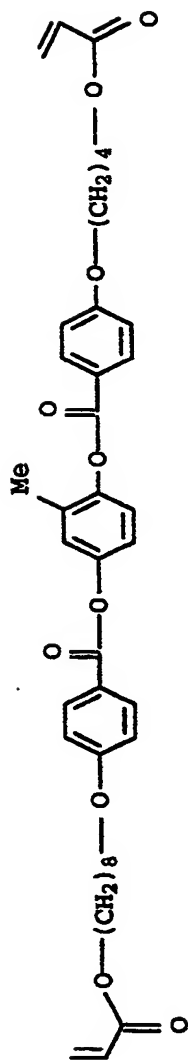
55

60

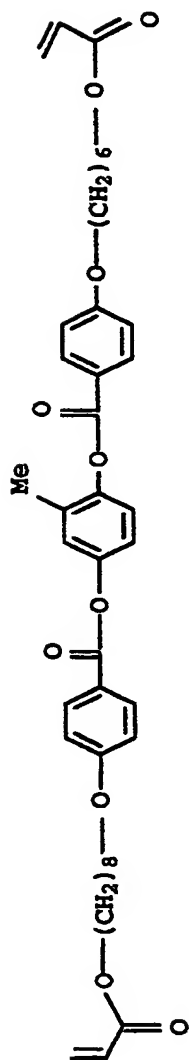
65



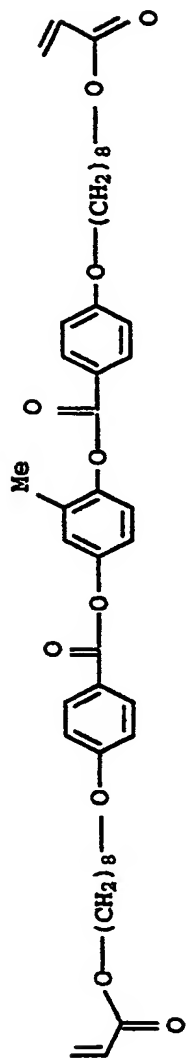
K13



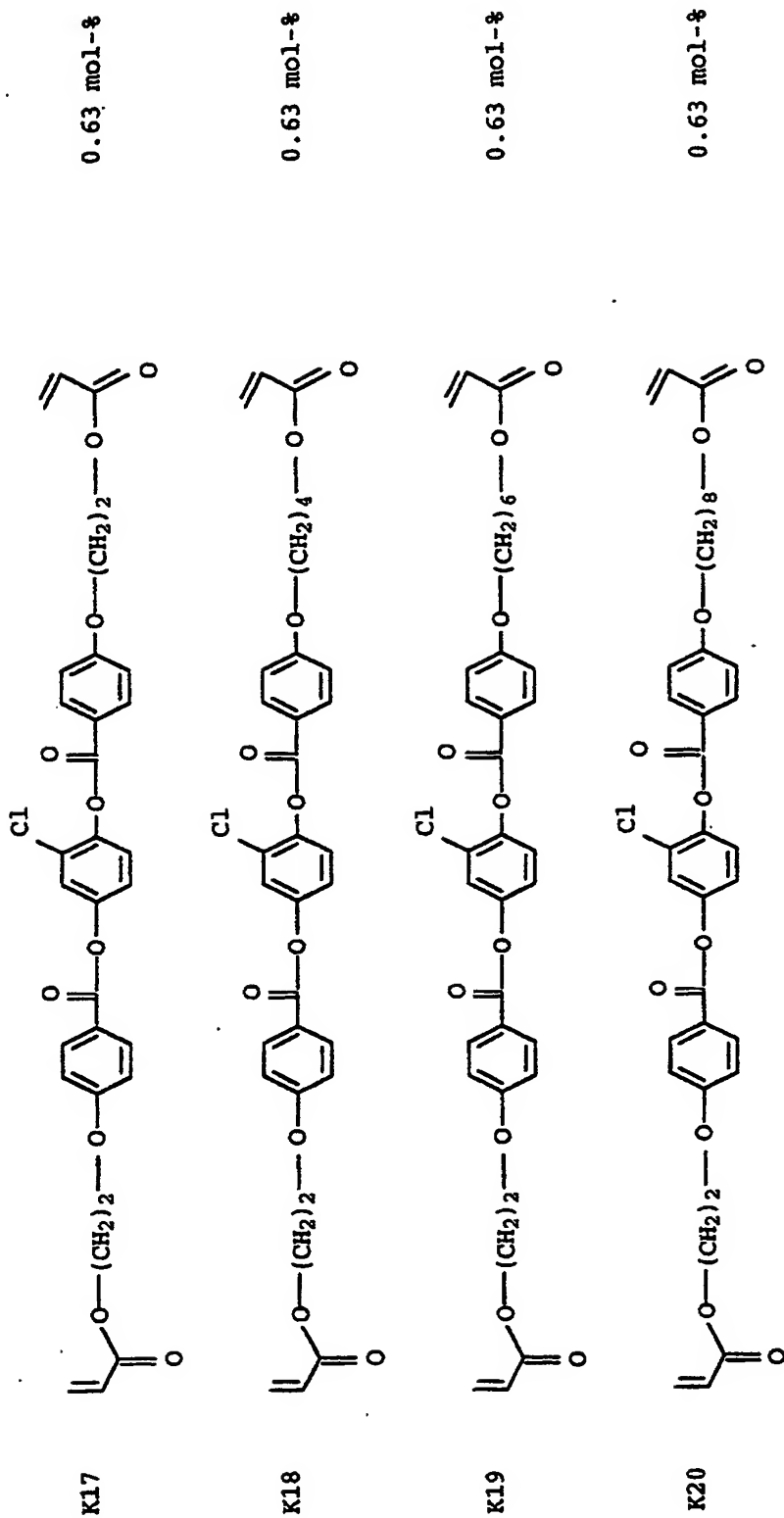
K14



K15



K16



5

0.63 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

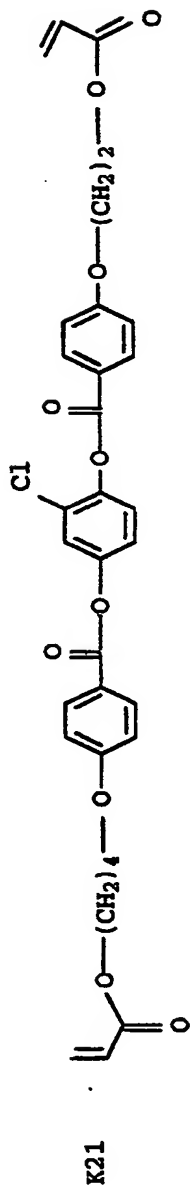
45

50

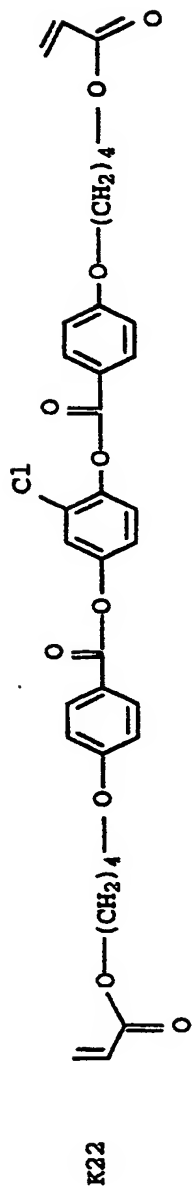
55

60

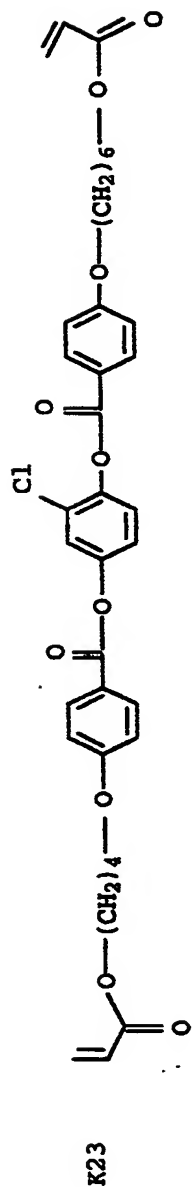
65



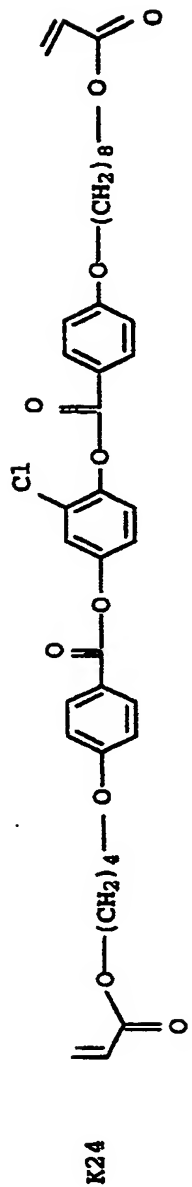
0.63 mol-%



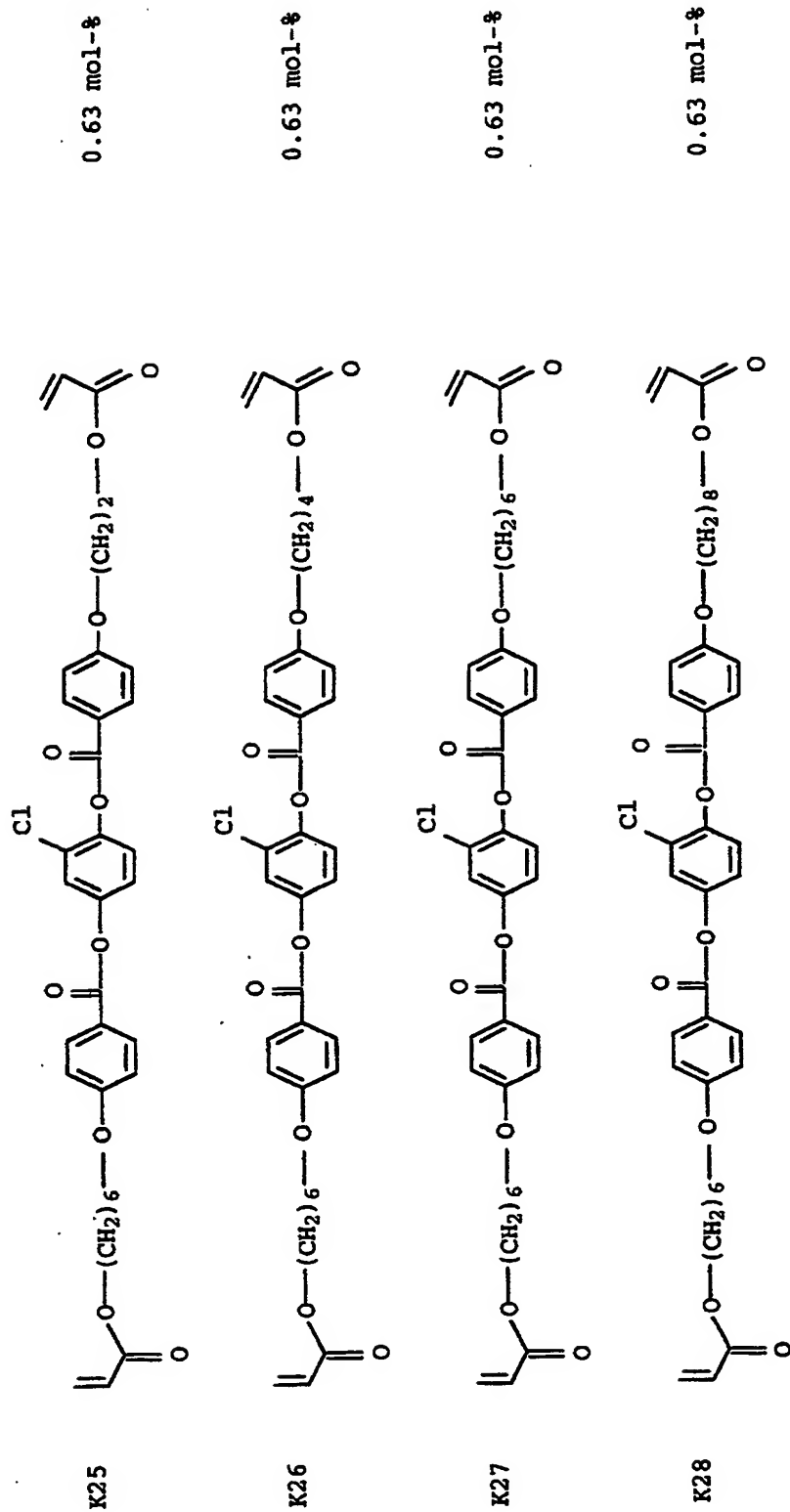
0.63 mol-%



0.63 mol-%







5

10

15

20

25

30

35

40

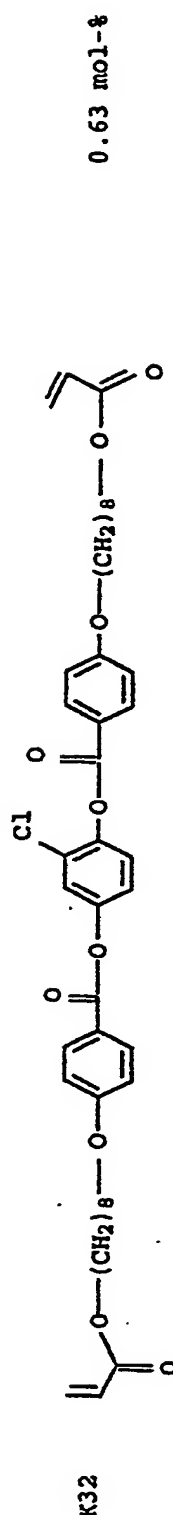
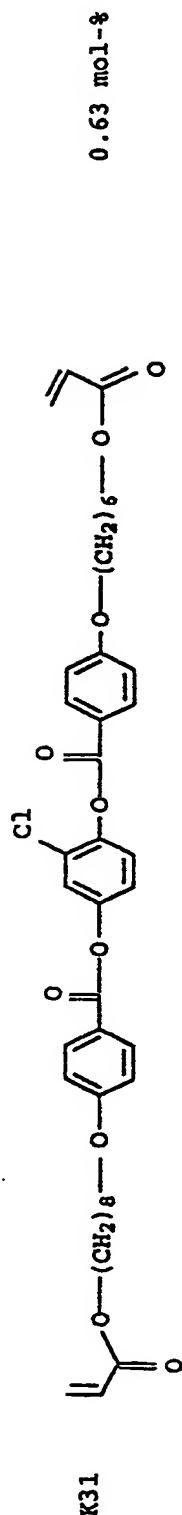
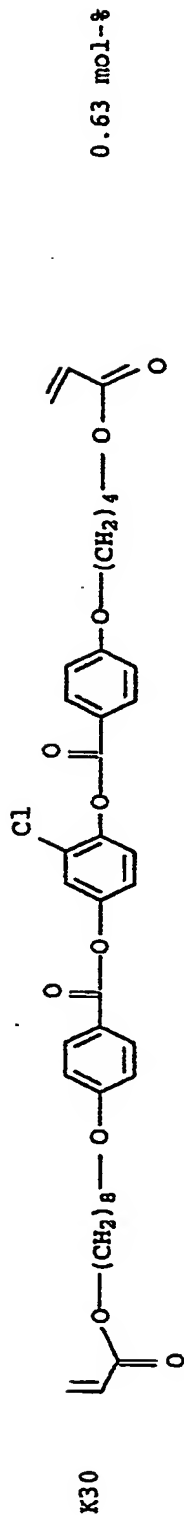
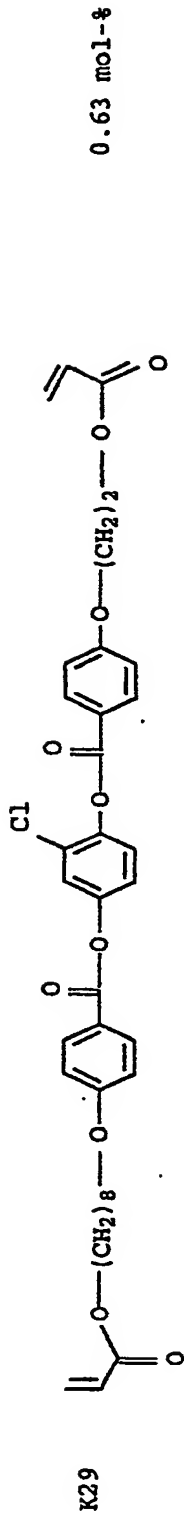
45

50

55

60

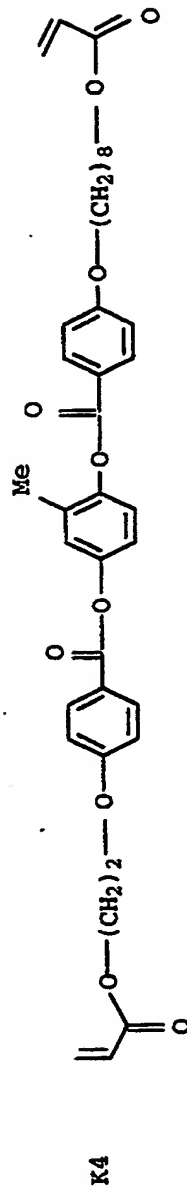
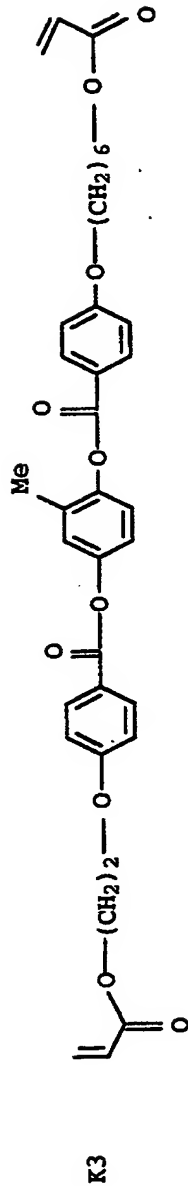
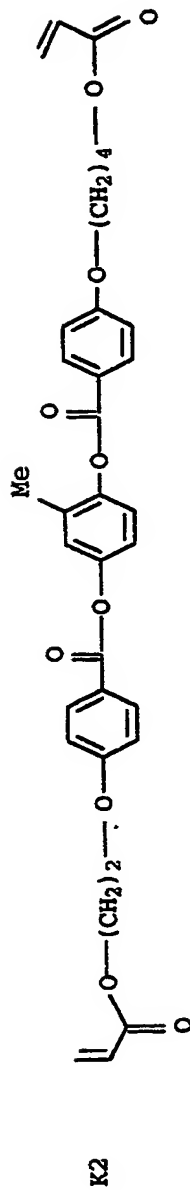
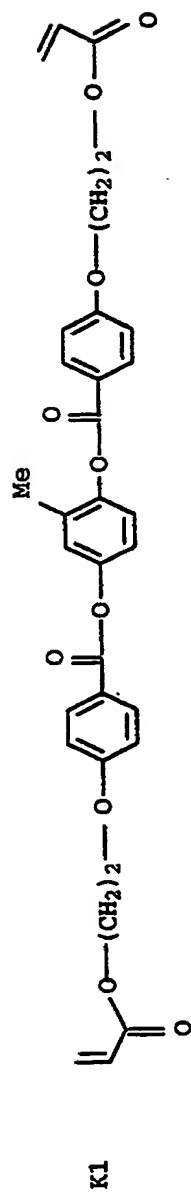
65



Beispiel 97  
Mischung 45

K 1 bis K32 wie K1 bis K32 in Mischung 44 in einer Konzentration von jeweils 5.34 mol-% für K1 bis K16 und jeweils 0.59 mol-% für K17-K32  
K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5.0 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N° 66-68 I Farbe = rot

Beispiel 98  
Mischung 44

5

4.6 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

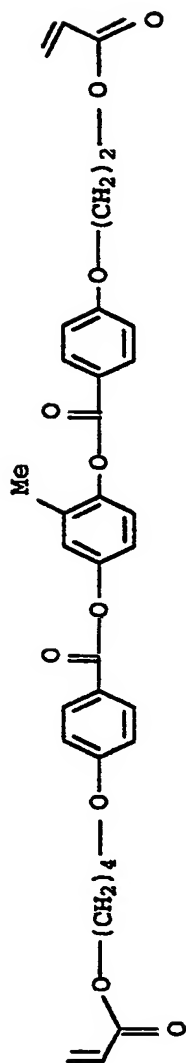
45

50

55

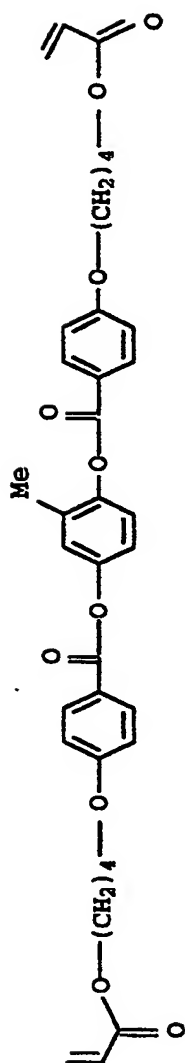
60

65



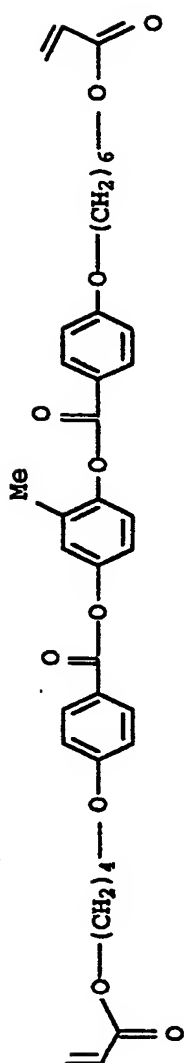
K5

4.6 mol-%



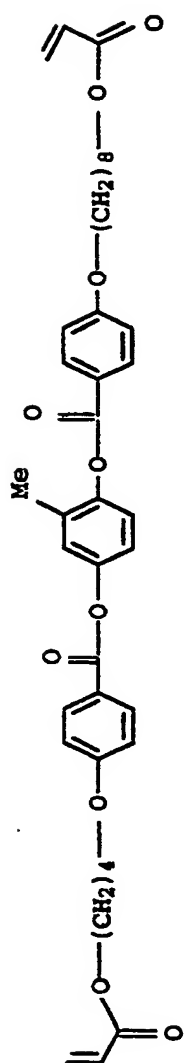
K6

4.6 mol-%



K7

4.6 mol-%



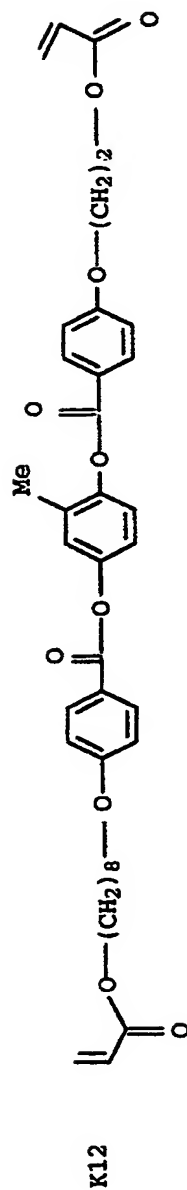
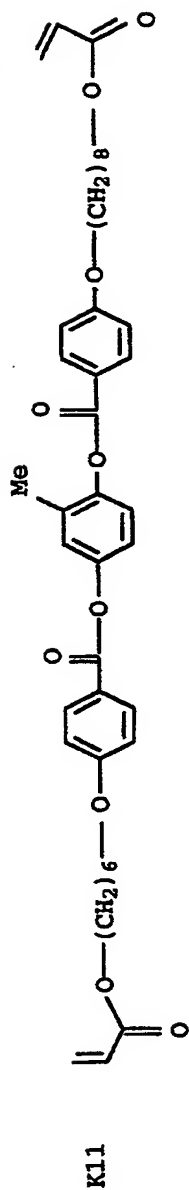
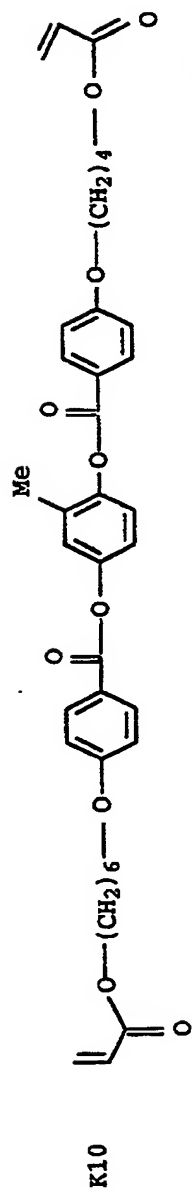
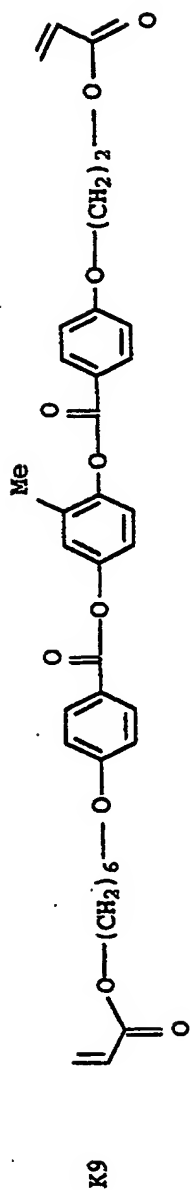
K8

**4.6 mol-%**

**4.6 mol-%**

**4.6 mol-%**

4.6 mol-%



5

4.6 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

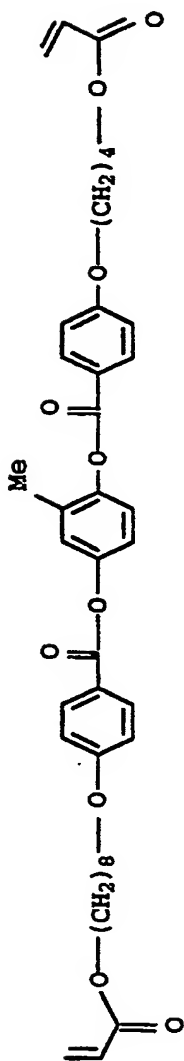
45

50

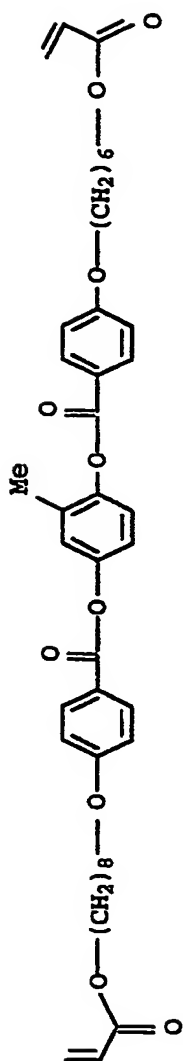
55

60

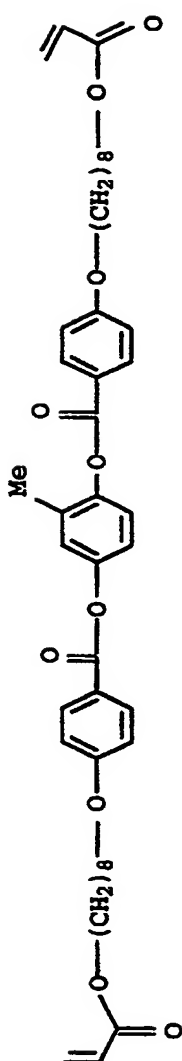
65



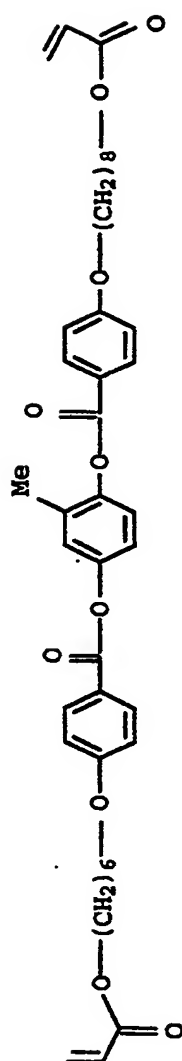
K13



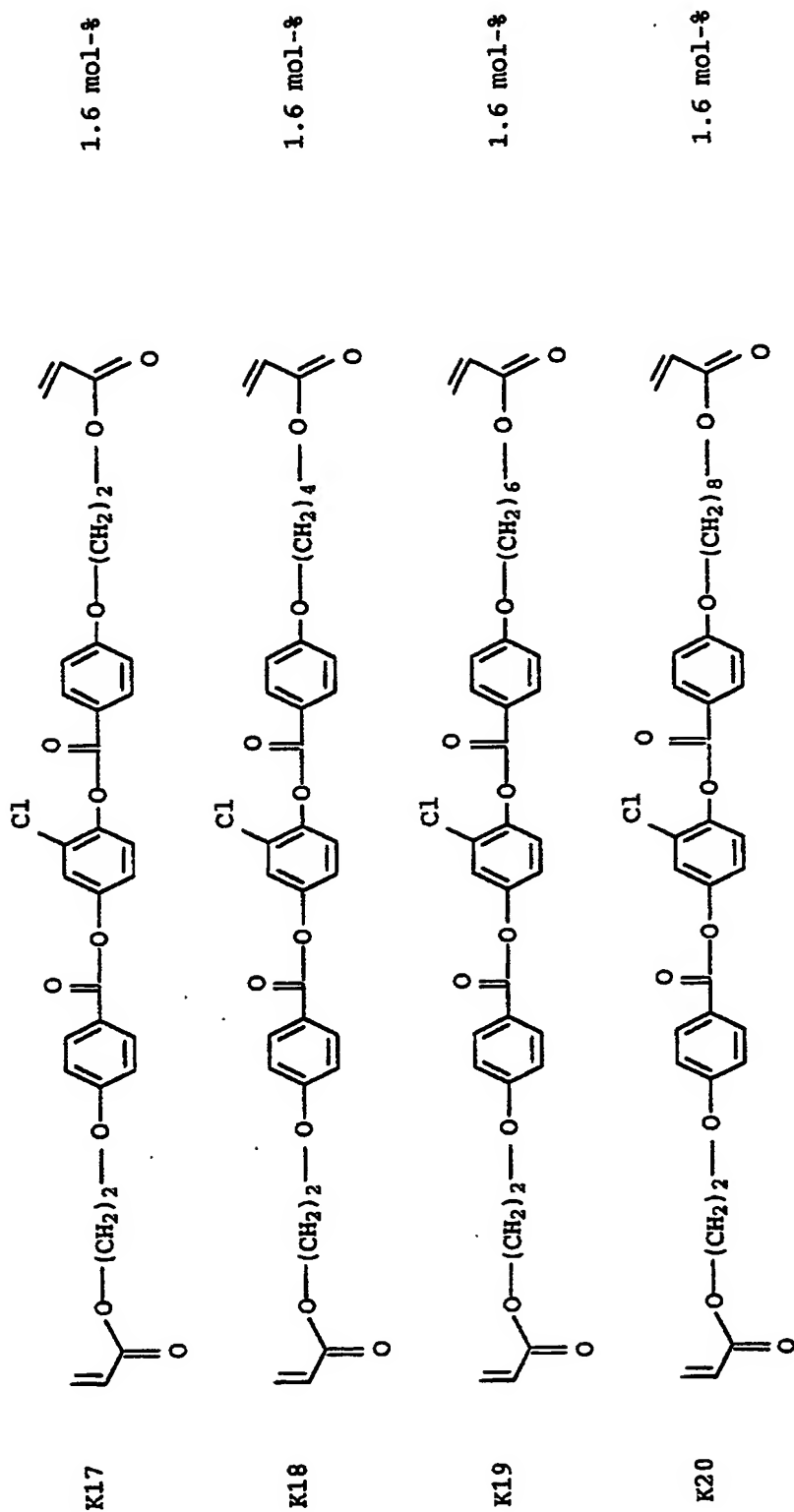
K14



K15



K16



5

1.6 mol-%

1.6 mol-%

1.6 mol-%

1.6 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

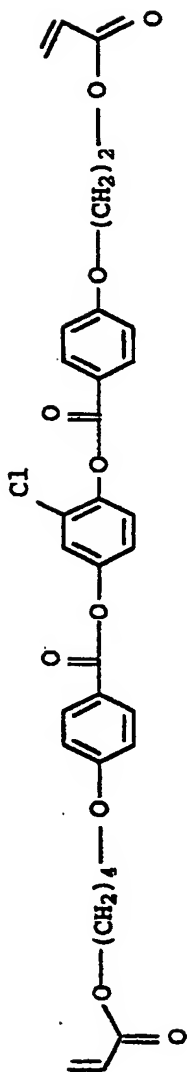
45

50

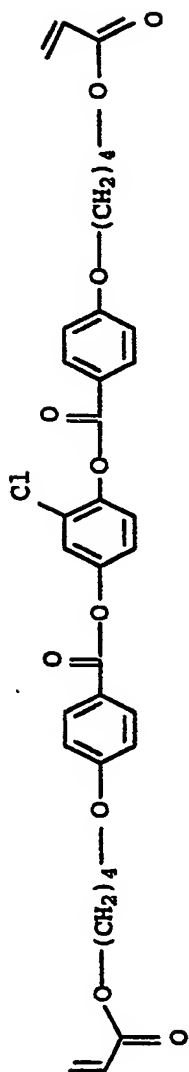
55

60

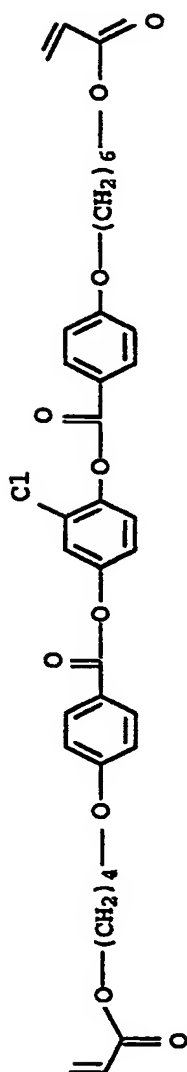
65



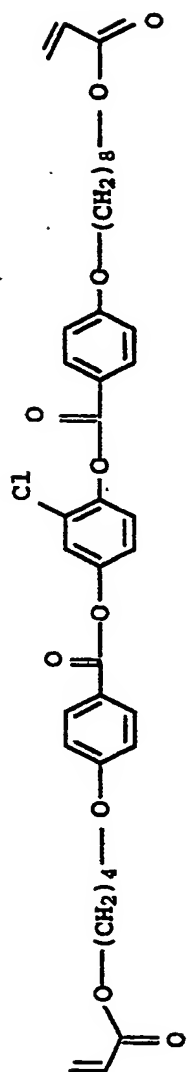
K21



K22

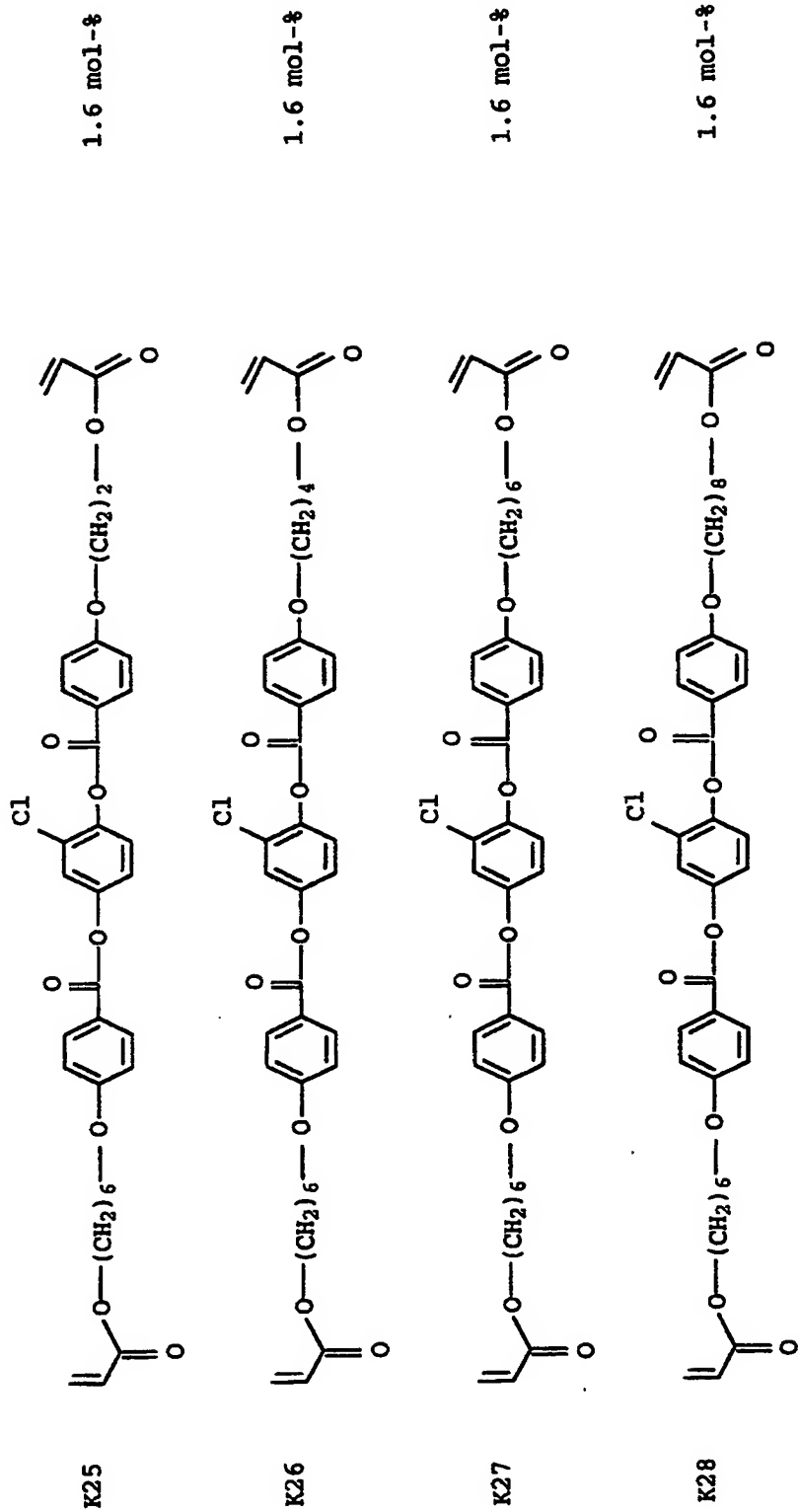


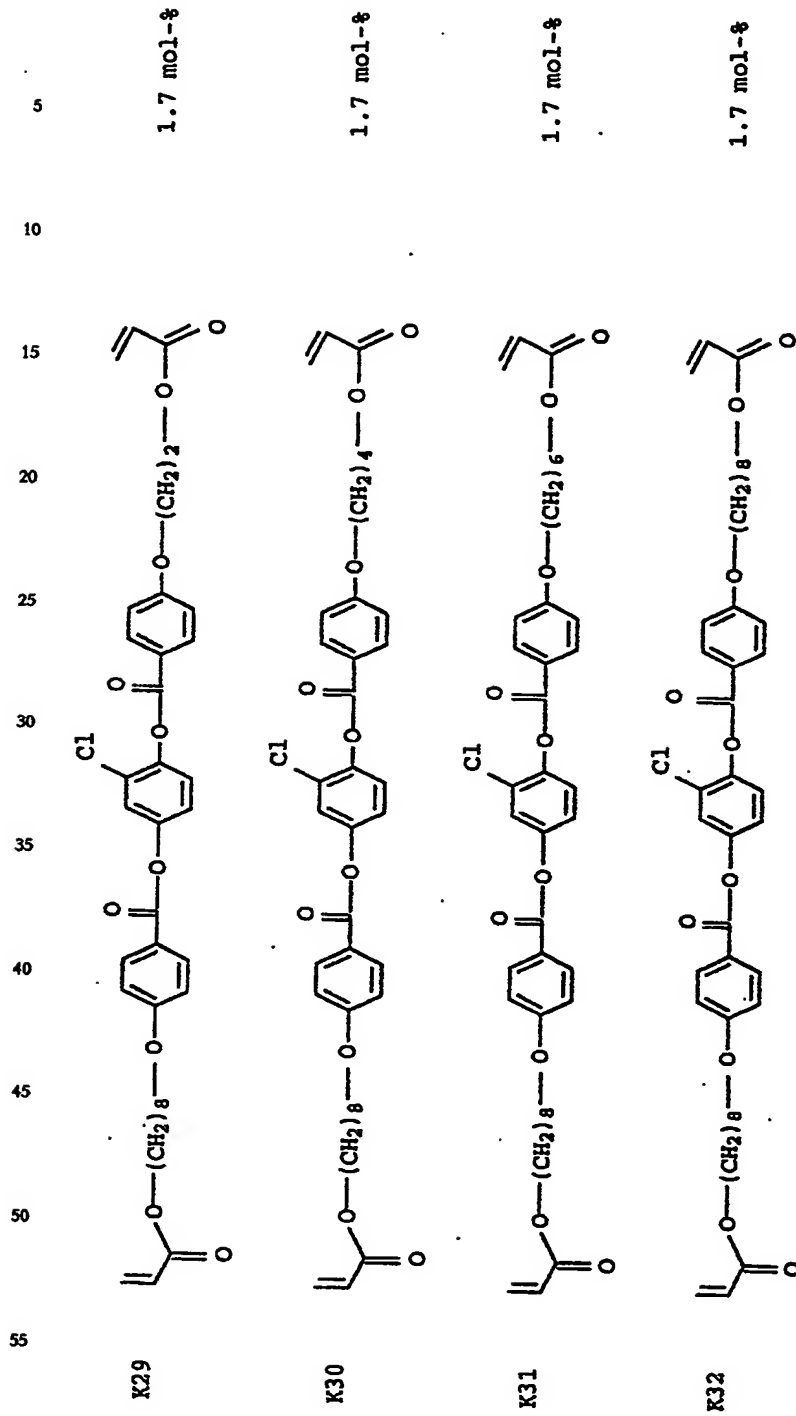
K23



K24







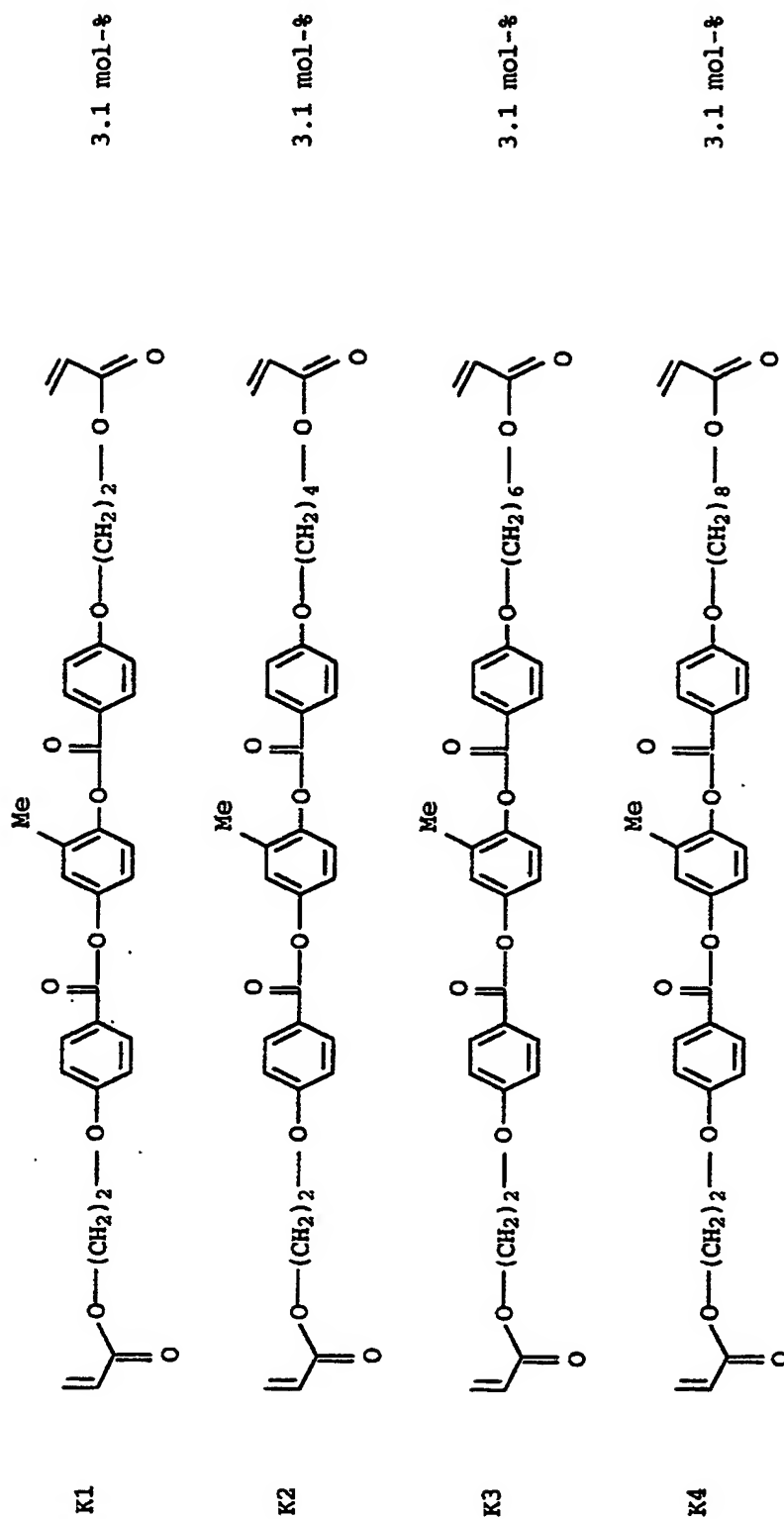
Phasenverhalten: C < 25 N 66-69 I Farbe = rot

Beispiel 99  
Mischung 47

K1 bis K32 wie in Mischung 46 in Konzentration von jeweils 4.5 mol-% für K1 bis K16 und 1.5 mol-% für K17 bis K32

K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 4 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N° 67 I

Beispiel 100  
Mischung 48

5

3.1 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

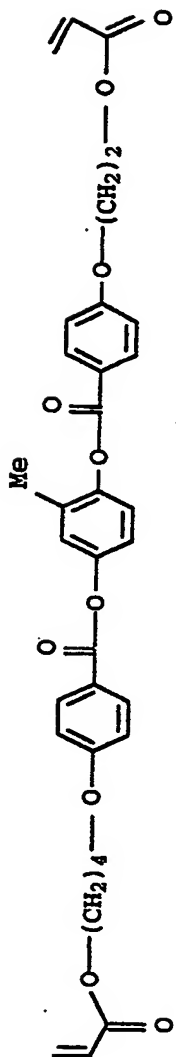
45

50

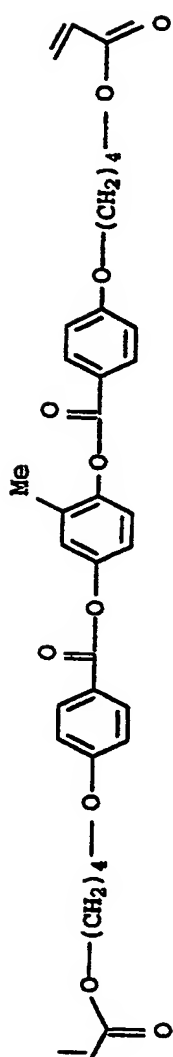
55

60

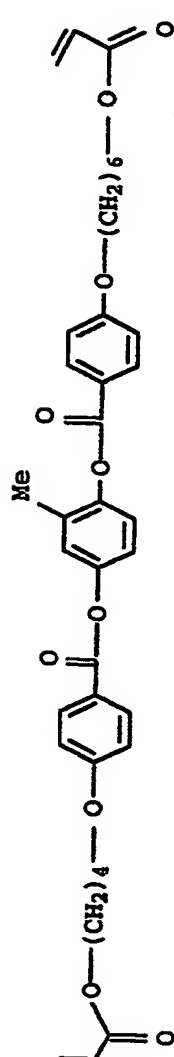
65



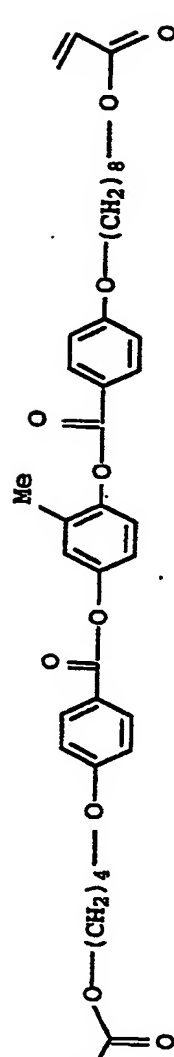
K5



K6



K7

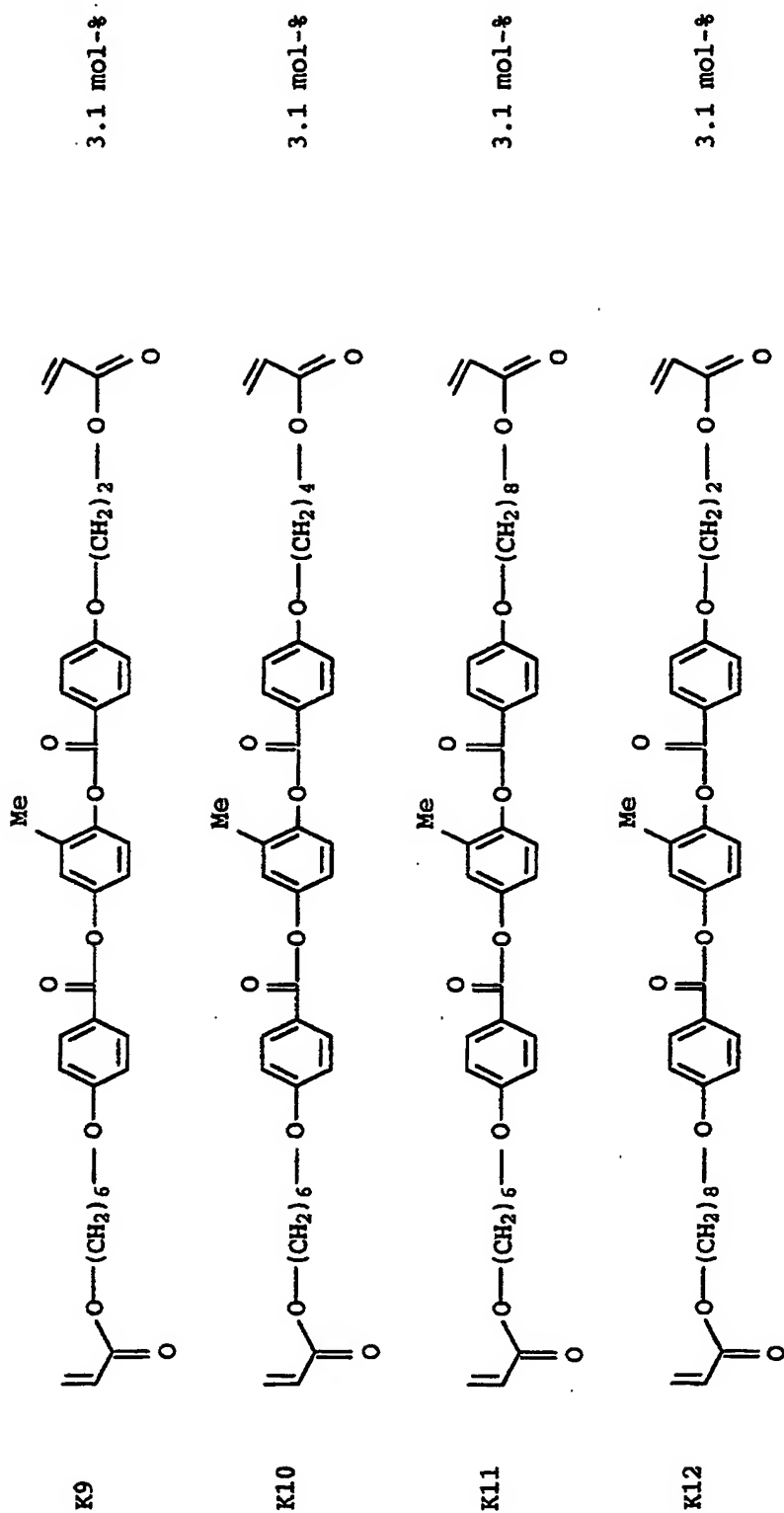


K8

3.1 mol-%

3.1 mol-%

3.1 mol-%



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

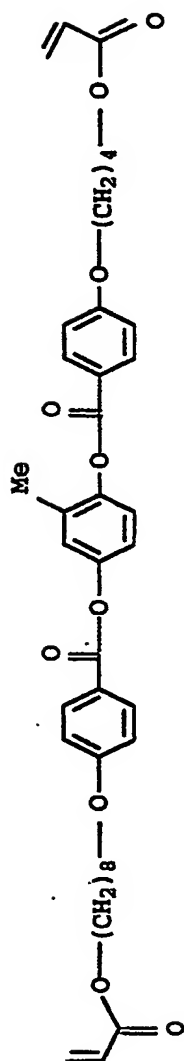
65

3.2 mol-%

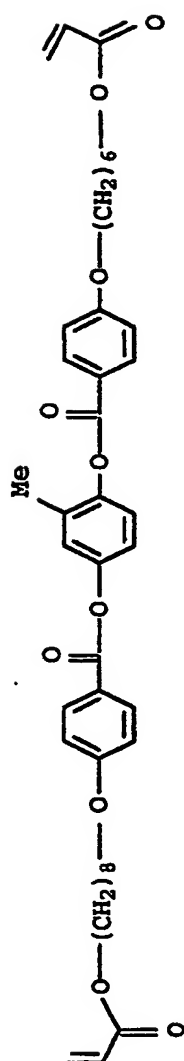
3.2 mol-%

3.2 mol-%

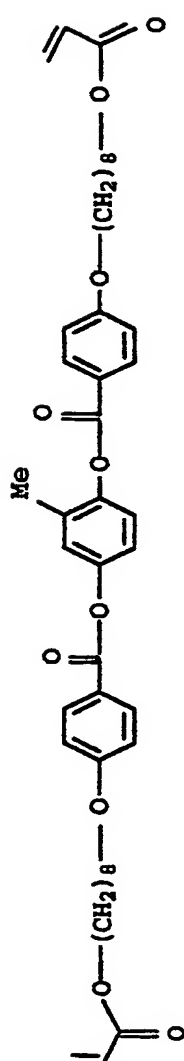
3.2 mol-%



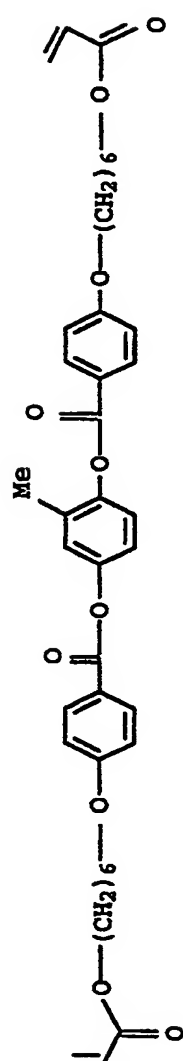
K13



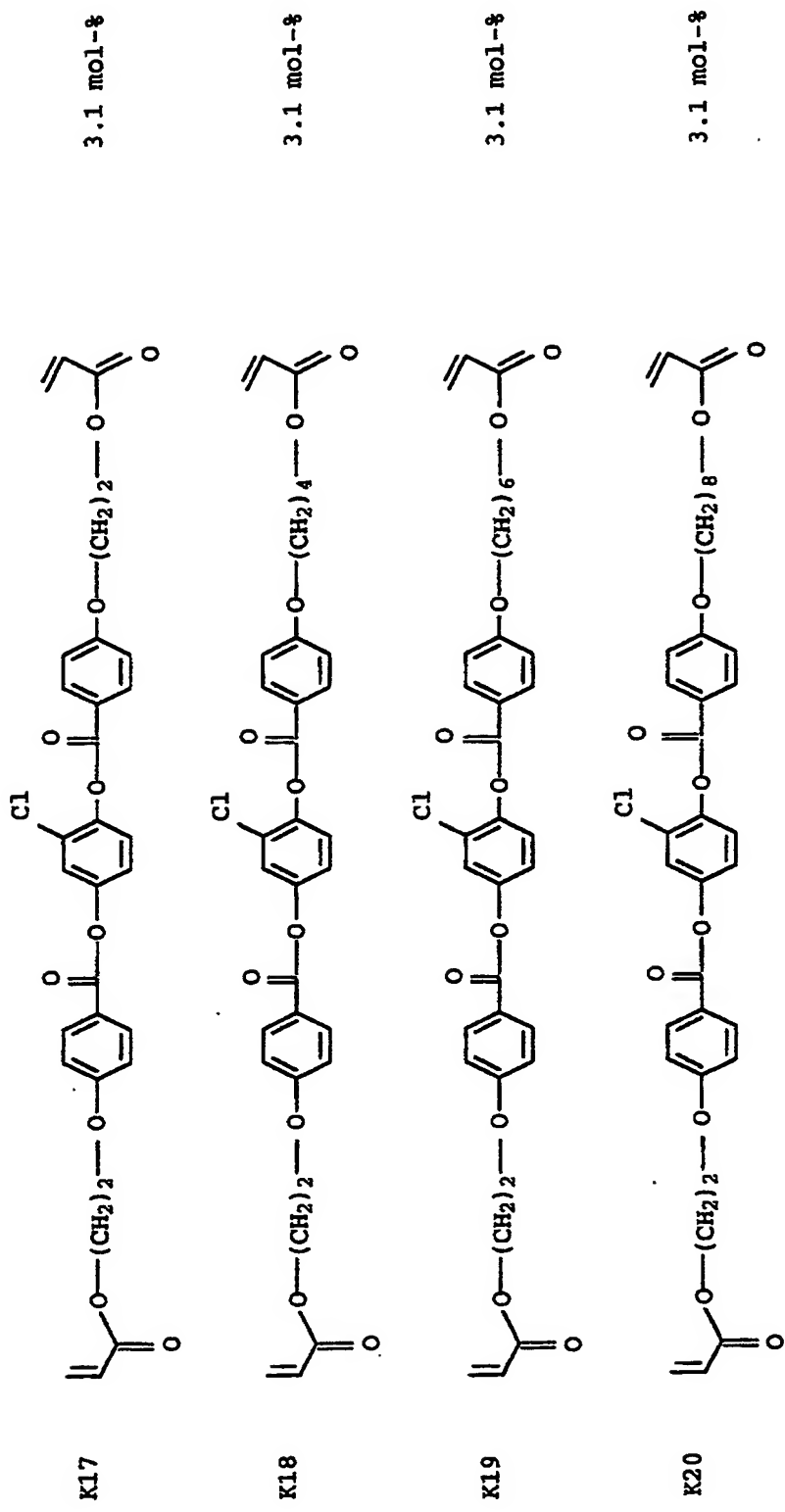
K14



K15



K16



5

3.1 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

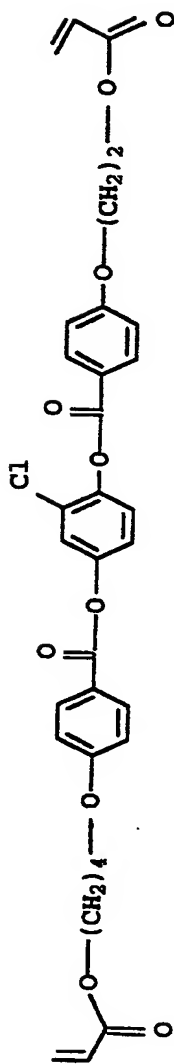
45

50

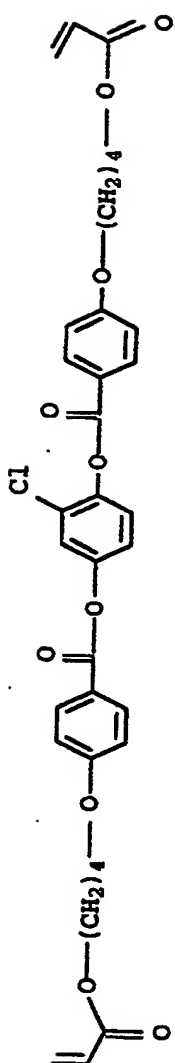
55

60

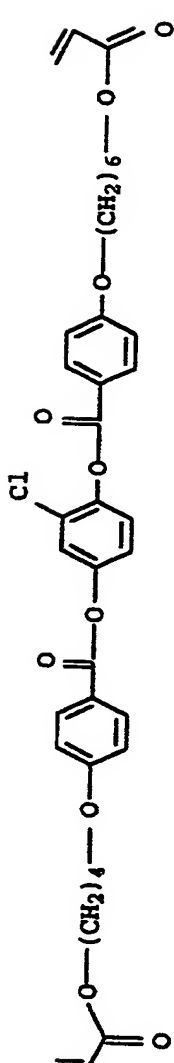
65



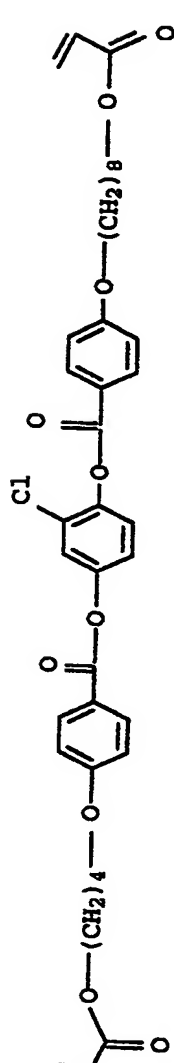
K21



K22

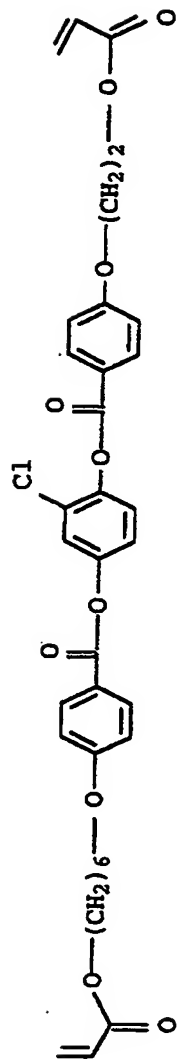


K23



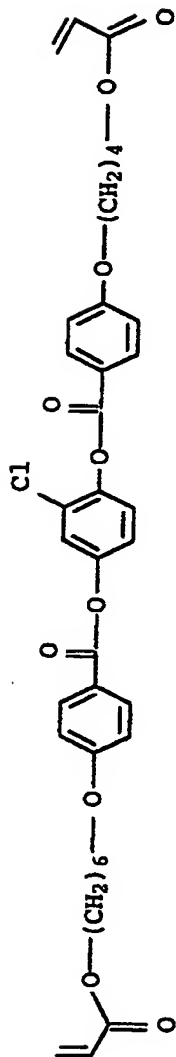
K24





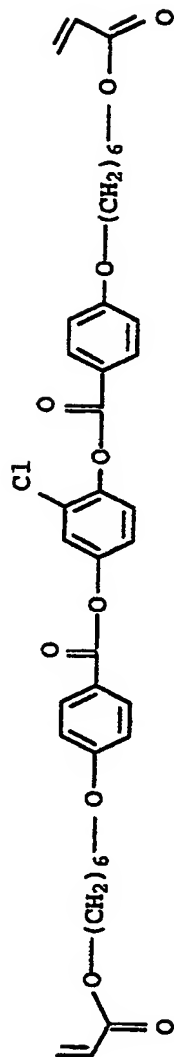
K25

3.1 mol-%



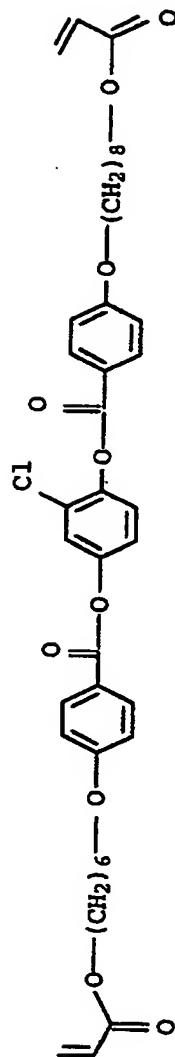
K26

3.1 mol-%



K27

3.1 mol-%



K28

3.1 mol-%

5

10

15

20

25

30

35

40

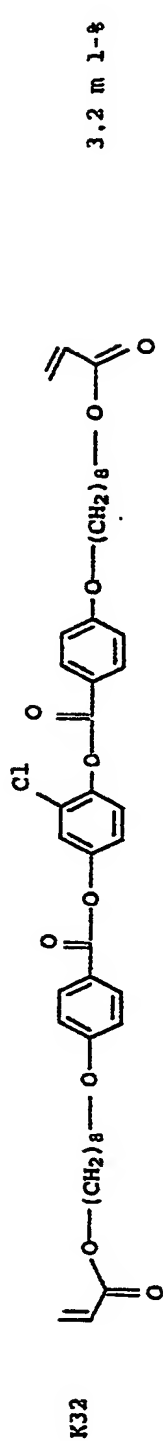
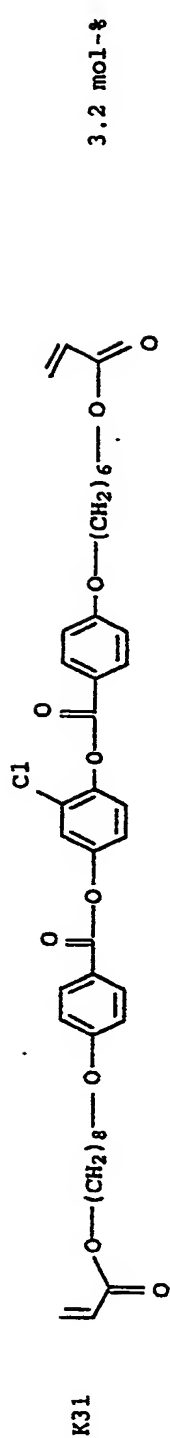
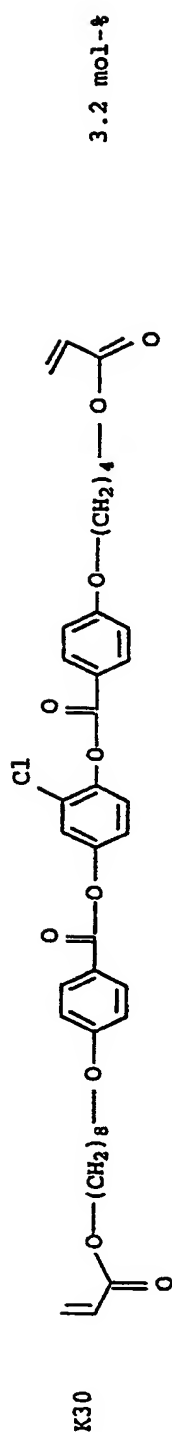
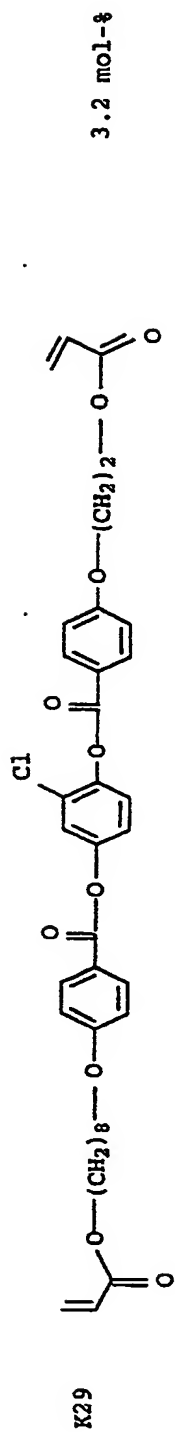
45

50

55

60

65

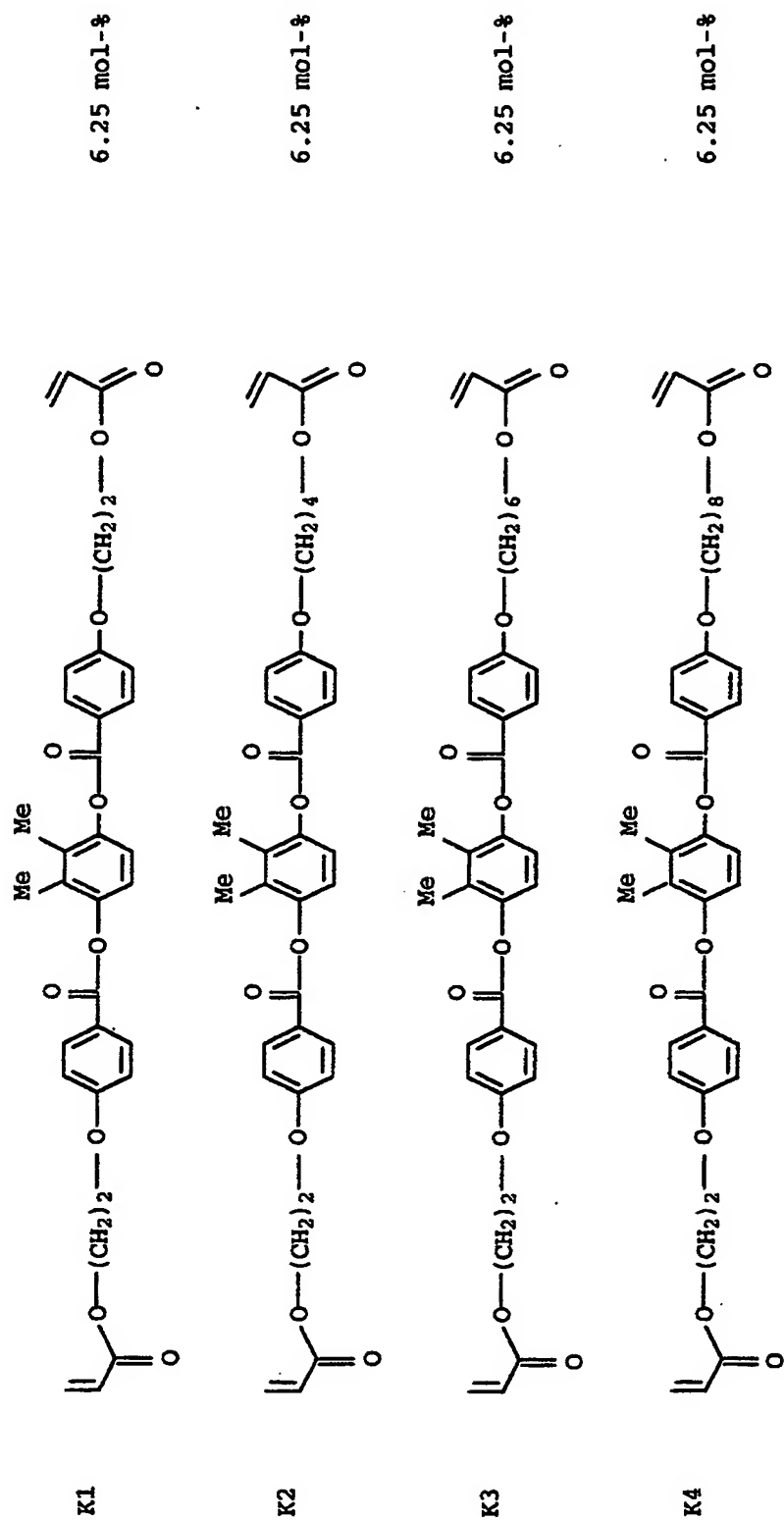


Phasenverhalten: C < 25 N 66-69 I

Beispiel 101  
Mischung 49

K1 bis K32 wie in Mischung 48 in einer Konzentration von jeweils 3.0 mol-%  
K33 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5 mol-%

Phasenverhalten: C < 25 N\* 62-66 I

Beispiel 102  
Mischung 50

5

6.25 mol-%

10

15

20

25

30

35

40

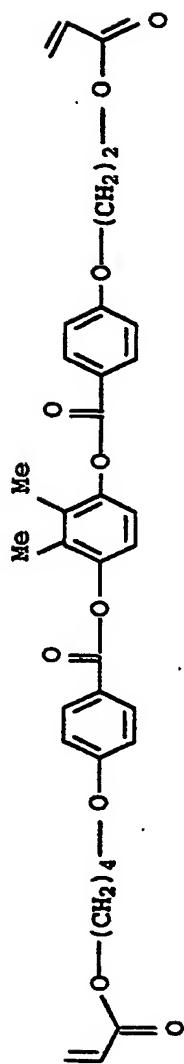
45

50

55

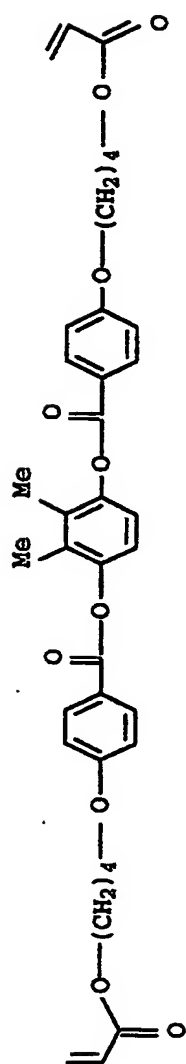
60

65



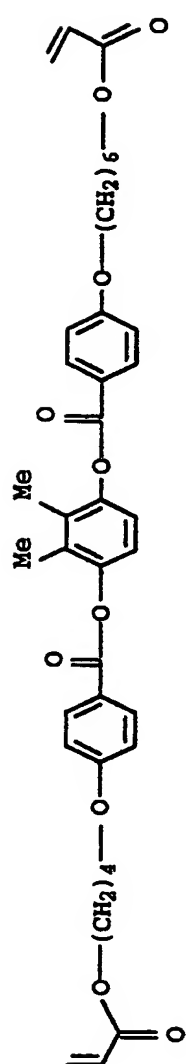
K5

6.25 mol-%



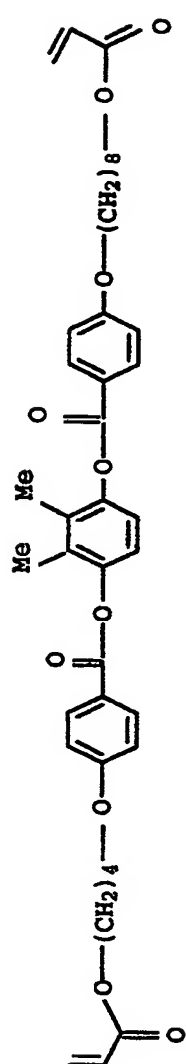
K6

6.25 mol-%



K7

6.25 mol-%



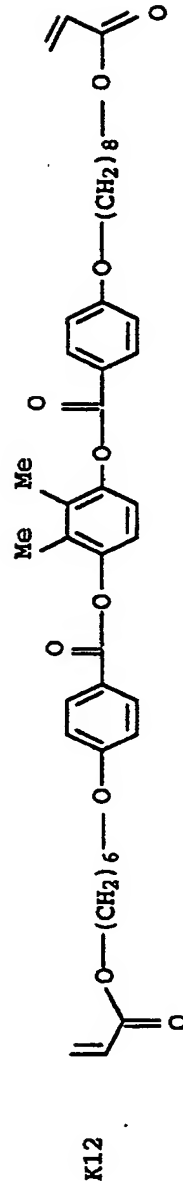
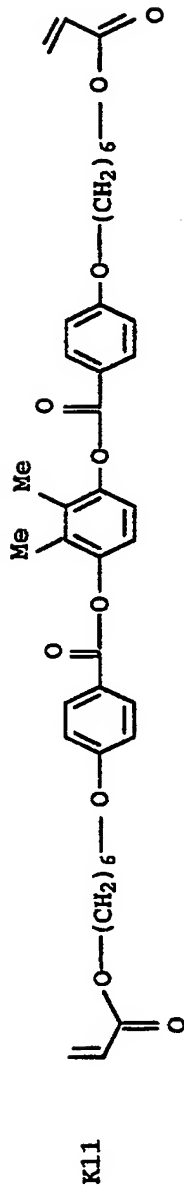
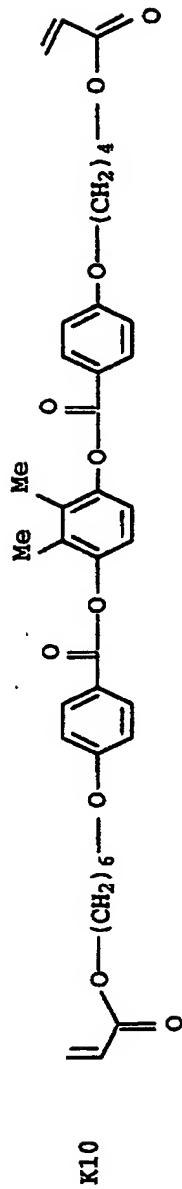
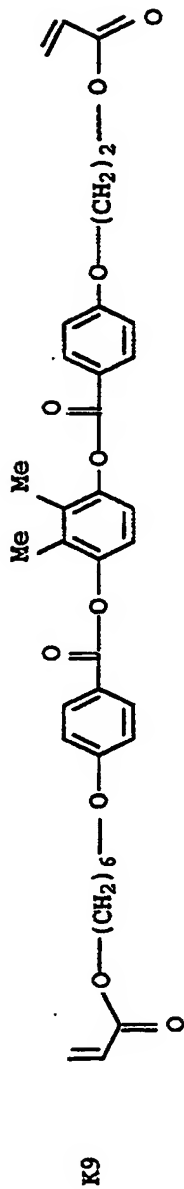
K8

**6.25. mol-%**

**6.25 mol-%**

**6.25 mol-%**

**6.25 mol-%**



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

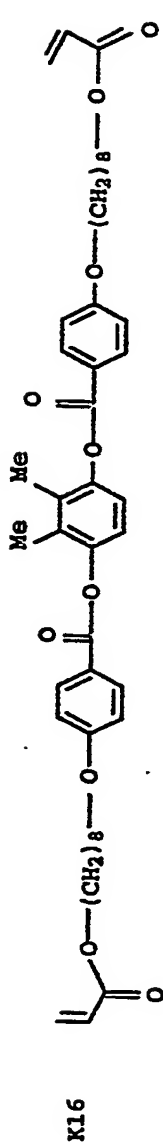
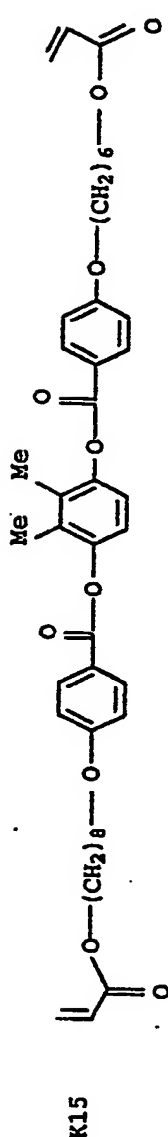
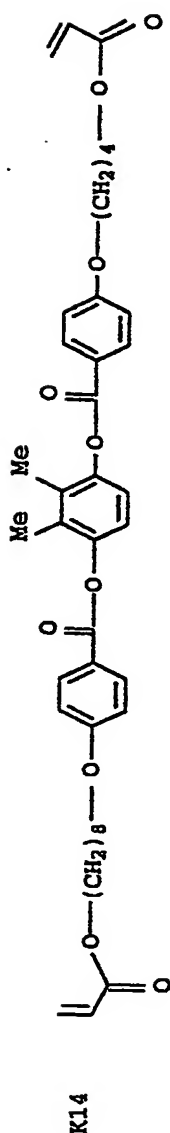
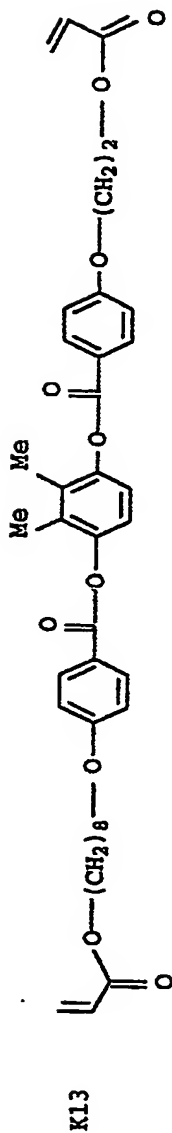
65

**6.25 mol-%**

**6.25 mol-%**

**6.25 mol-%**

**6.25 mol-%**



Phasenverhalten: C 58 N 93 I

Beispiel 103  
Mischung 51

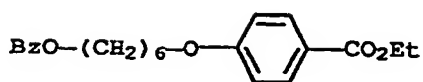
## Mischung 51

K 1 bis K16 wie K1 bis K16 in Mischung 50 in einer Konzentration von jeweils 5.94 mol-%  
K17 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5 mol-%

K17 wie K10 in Mischung 26 in einer Konzentration von 5 mol-%

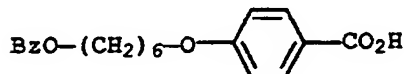
**Phasenverhalten: < 56 N° 91-94 I .**

### Beispiel 104



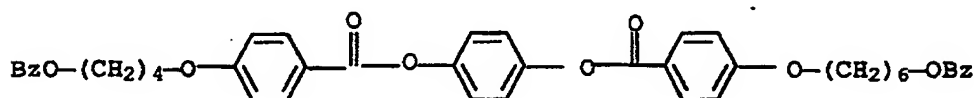
## a) 4-[ω-Benzoyloxyhexoxy]-benzoesäureethylester

Zu einer Suspension von 4,8 g Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Öl) werden langsam bei 20°C 16,6 g 4-Hydroxybenzoesäureethylester gegeben bis die H<sub>2</sub>-Entwicklung abklingt. Dann werden nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur 19,9 g 6-Benzoyloxy-1-chlorhexan hinzugegeben. Nach 16-stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Umkristallisation aus Toluol erhält man 15,2 g der obigen Verbindung. NMR, MS und IR stimmen mit der Struktur überein.



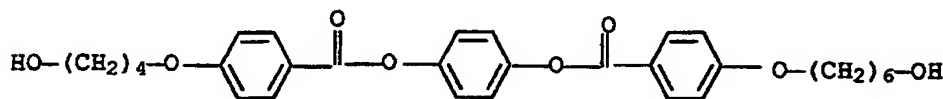
## b) 4-[ω-Benzoyloxyhexoxy]-benzoesäure

Zu einer Lösung von 10 g des Produktes aus a) in 300 ml Ethanol gibt man 2 Äquivalente KOH und kocht 4 h unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Wasser gegossen und mit konz. Salzsäure sauer gestellt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und über Nacht im Vakuum bei 50°C getrocknet. Man erhält 8,5 g der obigen Verbindung. NMR, MS und IR stimmen mit der Struktur überein.



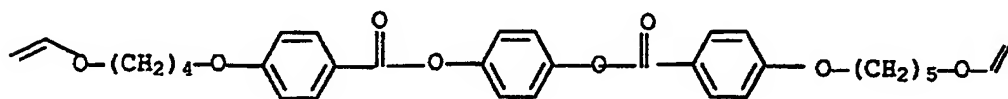
## c) 1,4-[4'-(ω-Benzoyloxyhexoxy)-benzoyloxy]-[4'-(ω-benzoyloxybutoxy)-benzoyloxy]-benzol

Entsprechend der Vorschrift aus Beispiel 1 werden 4 g 4-[ω-Benzoyloxyhexoxy]-benzoesäure, 3,9 g 4-[4-Benzoyloxybutoxy]-benzoesäure und 2 g Hydrochinon umgesetzt und ergeben 7,2 g der obigen Verbindung. NMR, IR und MS stimmen mit der Struktur überein.



## d) 1-[4'-(ω-Hydroxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(ω-hydroxybutoxy)-benzoyloxy]-benzol

12 g 1-[4'-(ω-Benzoyloxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(ω-Benzoyloxybutoxy)-benzoyloxy]-benzol werden in 200 ml Ethanol gelöst, mit 2 g Pd/C (10%) versetzt und 6 h bei Raumtemperatur unter Wasserstoffatmosphäre bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme gerührt. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 8,5 g der obigen Verbindung. NMR, IR und MS stimmen mit der Struktur überein.

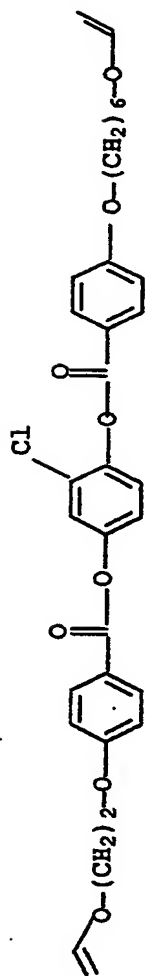


## e) 1-[4'-(ω-Vinyloxyhexoxy)-benzoyloxy]-4-[4'-(ω-vinyloxybutoxy)-benzoyloxy]-benzol

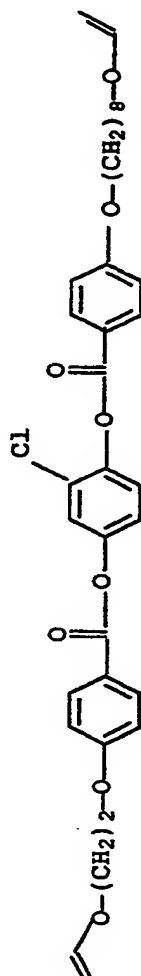
8,5 g des Produktes d) werden mit 1,5 g Hg(OAc)<sub>2</sub> in 500 ml Ethylvinylether gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Dann werden 5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinzugegeben und der Überschuß an Ethylvinylether abdestilliert. Der Rückstand wird filtriert und das K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Petrolether gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit werden eingengt und nach Umkristallisation aus Petrolether/Essigester (9 : 1) erhält man 8,1 g der obigen Verbindung. NMR, MS und IR stimmen mit der Struktur überein.

Beispiele:

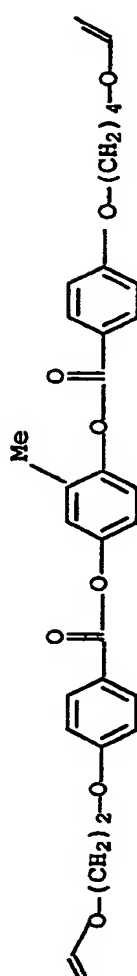
105



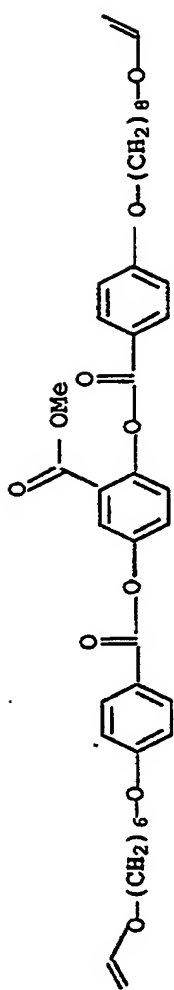
106



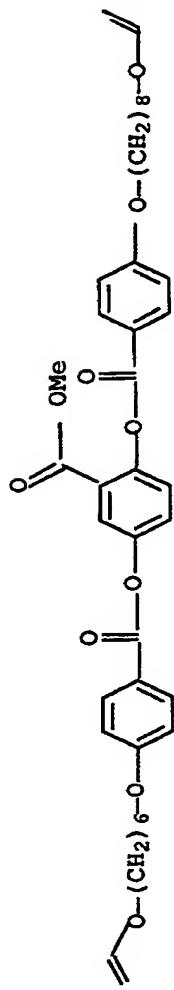
107



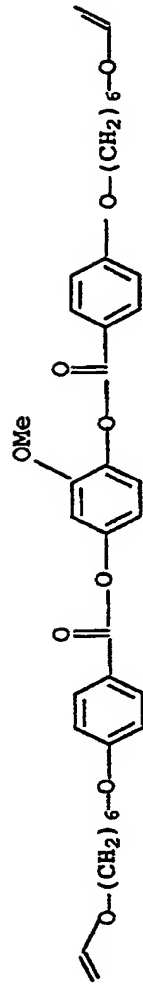




108



109



110

5

10

15

20

25

30

35

40

45

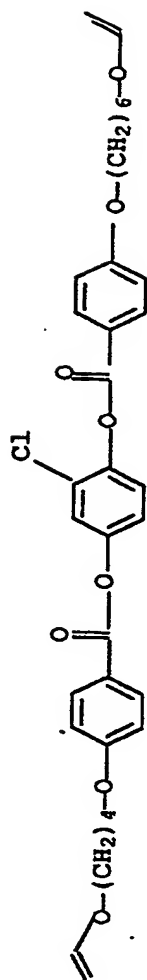
50

55

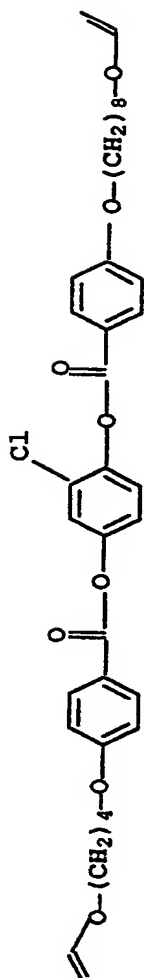
60

65

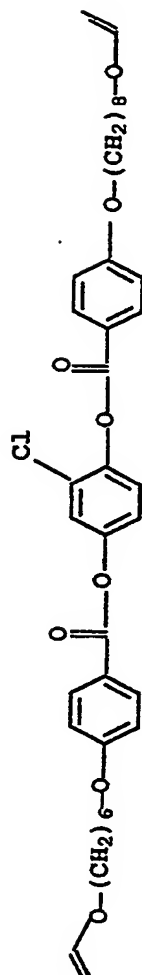
111



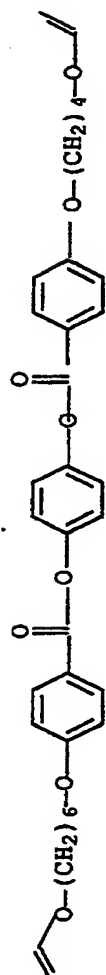
112



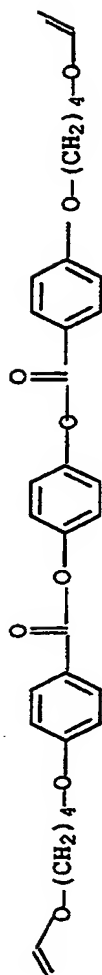
113



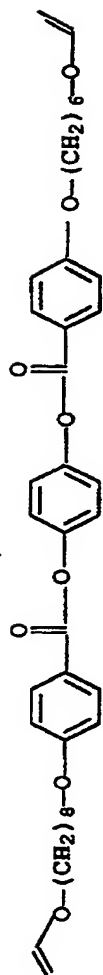
Beispiel 114  
Mischung 30



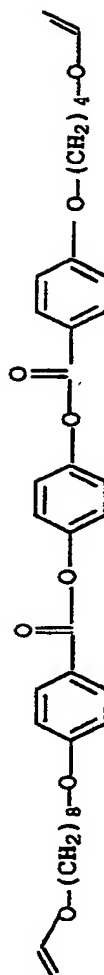
19 %



19 %



19 %



19 %

19 %

5 %

5

10

15

20

25

30

35

40

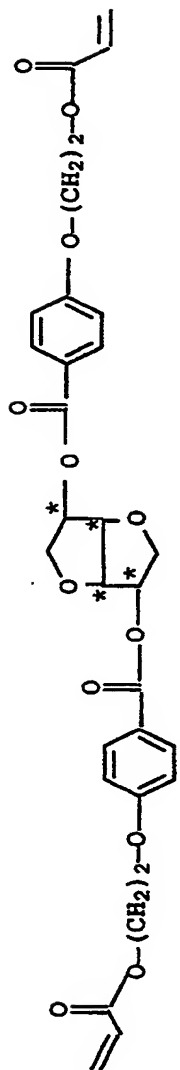
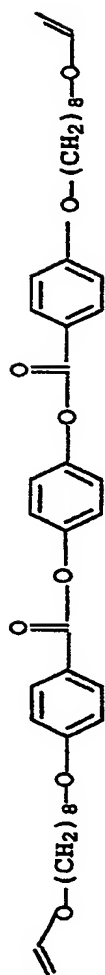
45

50

55

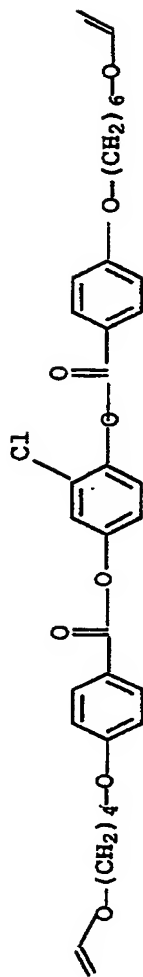
60

65

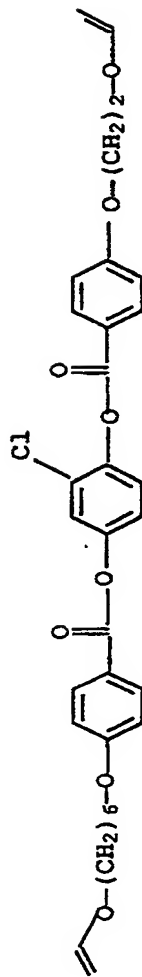


Farbe: grün bis rot

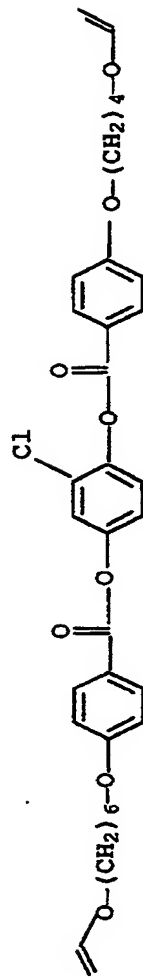
Beispiel 115  
Mischung 31



15,1 %



15,1 %



15,1 %

5

10

15

20

25

30

35

40

45

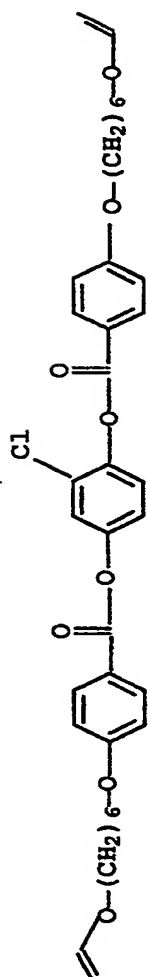
50

55

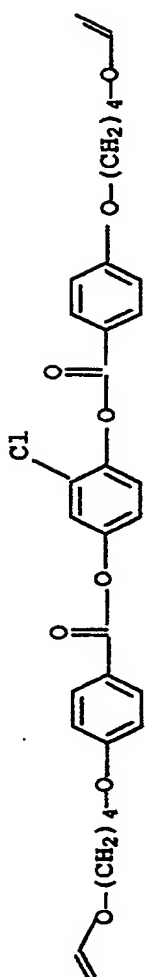
60

65

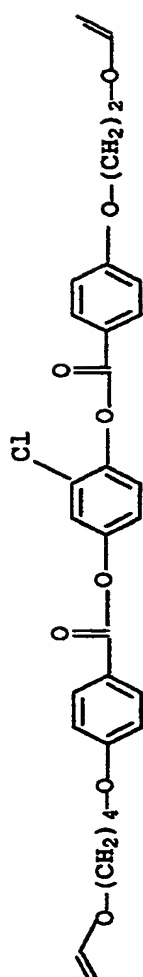
15,1 8



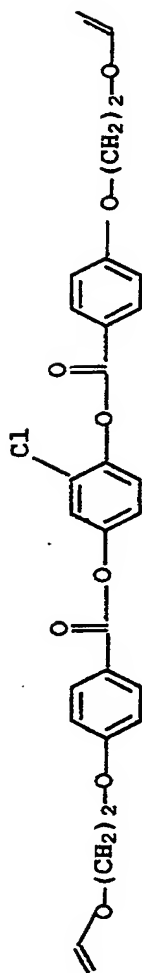
15,1 8



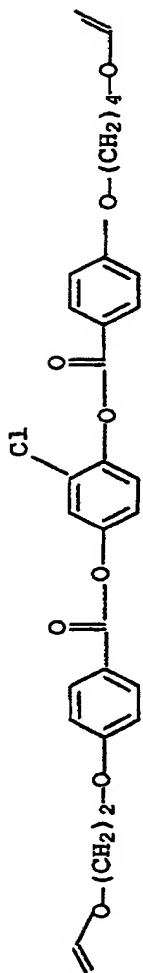
15,1 8



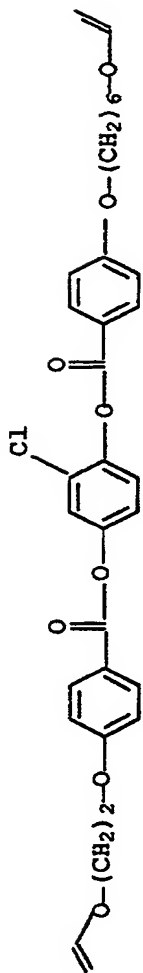
15,1 %



15,1 %



15,1 %



5

10

15

20

25

30

35

40

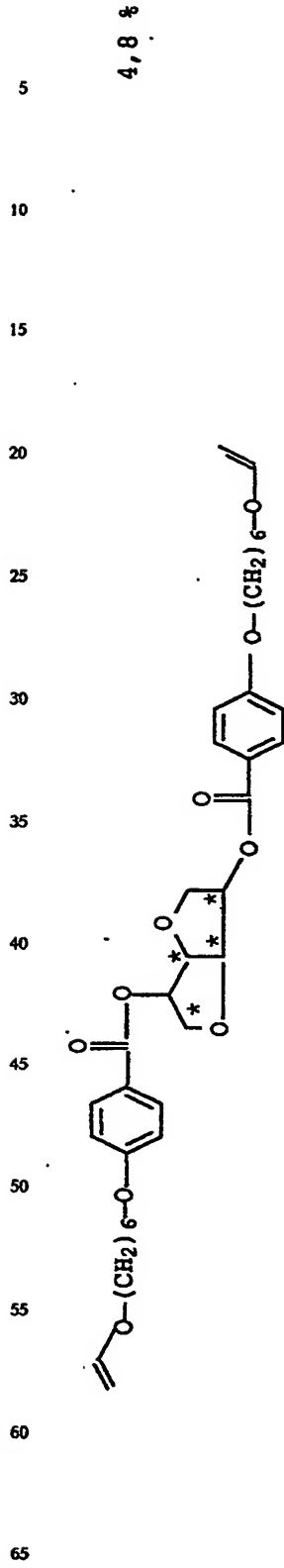
45

50

55

60

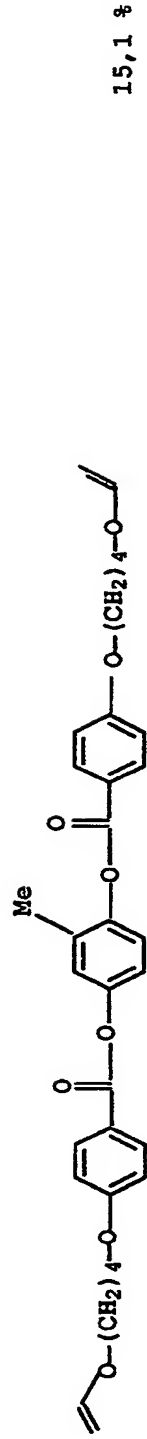
65



Phasenverhalten: ch 75 I rot grün

Beispiel 116

Mischung 32

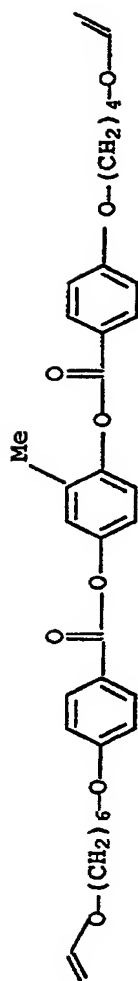
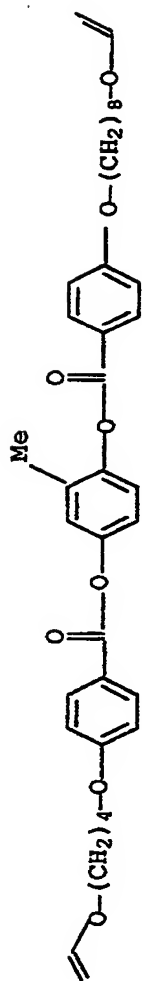
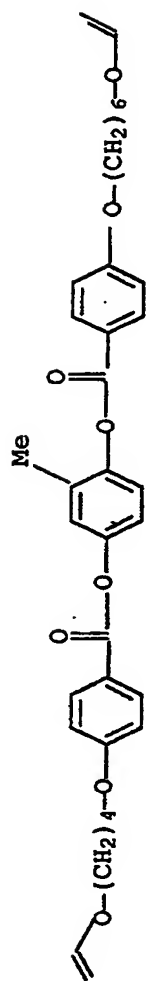




15,1 8

15,18

15,1 %



15,1 %

15,1 %

15,1 %

5

10

15

20

25

30

35

40

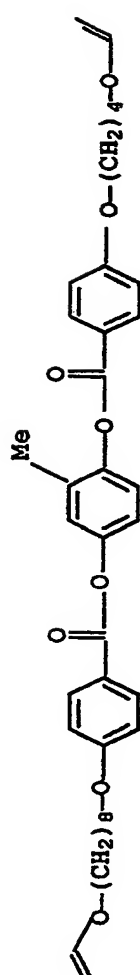
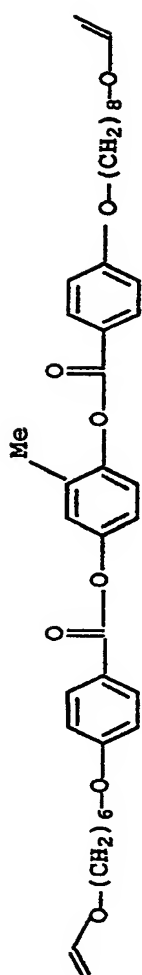
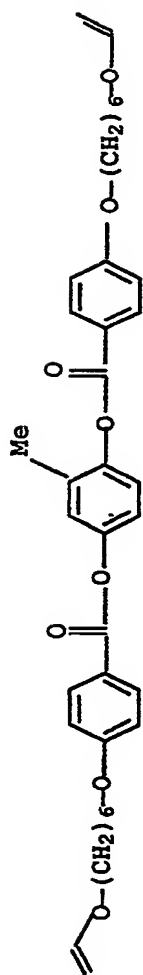
45

50

55

60

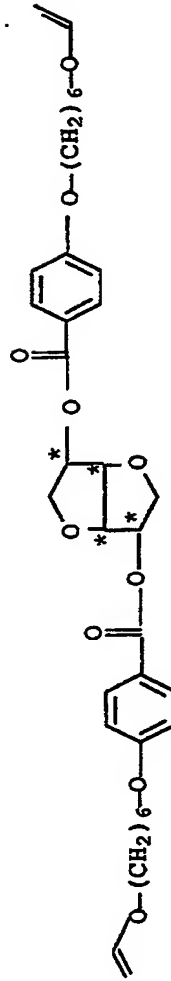
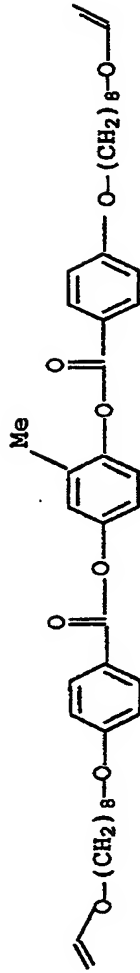
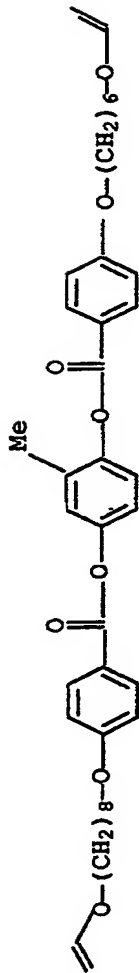
65



15,1 %

15,1 %

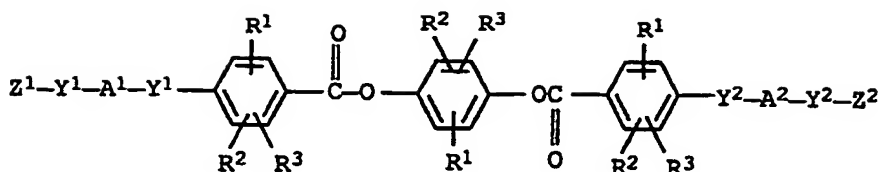
4,8 %



Phasenverhalten: ch 85 I rot grün

# Patentansprüche

1. Mischungen flüssigkristalliner Verbindungen, die mindestens zwei verschiedene Substanzen der allgemeinen Formel I



enthalten, in der die Reste

$Z^1, Z^2$  unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

$Y^1, Y^2$  unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  oder  $-S-$ ,

$A^1, A^2$  unabhängig voneinander einen Spacer und

$R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Monoalkylaminocarbonyl, Formyl,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

2. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  ein Rest der Formel  $CH_2=CH-$ ,  $CH_2=CCl-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-$  oder Vinylphenyl sind.

3. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste  $Y^1$  und  $Y^2$  unabhängig voneinander eine direkte Bindung,  $-O-$ ,  $-COO-$  oder  $-OCO-$  sind.

4. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen die Reste  $A^1$  und  $A^2$  unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Ethersauerstoff oder Estergruppen unterbrochenes  $C_2$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl sind, wobei die Sauerstoffatome oder Estergruppen in der Kette dritte C-Atome ersetzen können.

5. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, bei denen  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkyl,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxy,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Monoalkylaminocarbonyl, Formyl,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkylcarbonyloxy,  $C_1$ - bis  $C_{15}$ -Alkylcarbonylamino, Hydroxy oder Nitro bedeuten.

6. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 5, bei denen  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkyl, Methoxy, Ethoxy,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxycarbonyl, Formyl, Acetyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkylcarbonyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.

7. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 6, bei denen  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Formyl, Acetyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Acetoxy, Hydroxy oder Nitro sind.

8. Flüssigkristalline Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 50%, vorzugsweise 1 bis 30%, polymerisierbare chirale Verbindungen enthalten, wobei diese chiralen Verbindungen flüssigkristallin oder nicht flüssigkristallin sein können.

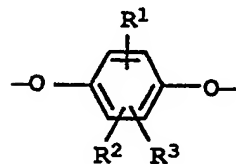
9. Verbindungen der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1, bei denen mindestens zwei der Reste  $Z^1, Z^2, Y^1, Y^2, A^1$  oder  $A^2$  nicht übereinstimmen.

10. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen die Reste  $A^1$  und  $A^2$  verschieden sind.

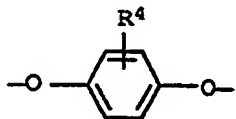
11. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen die Reste  $Z^1$  und  $Z^2$  verschieden sind.

12. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen mindestens 2 der Reste  $Y^1$  und/oder  $Y^2$  verschieden sind.

13. Verbindungen gemäß der Formel in Anspruch 1, bei denen der Molekülteil



der Formel



entspricht, wobei

$R^4$   $C_2$ - bis  $C_{15}$ -Alkyl,  $C_2$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxy,  $C_2$ - bis  $C_{15}$ -Alkanoyl,  $C_2$ - bis  $C_{15}$ -Alkanoyloxy oder  $C_2$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxycarbonyl ist.

14. Verbindungen gemäß Anspruch 13, bei denen  $R^4$   $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxy,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkanoyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkanoyloxy oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Alkoxycarbonyl ist.

15. Verwendung der Mischungen gemäß Anspruch 1, als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Polymere, als Basis-

material zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays, als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente.

16. Verwendung der Mischungen gemäß Anspruch 1, dotiert mit polymerisierbaren chiralen Verbindungen als Basismaterial für Farbeffekt- und Piezomaterialien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- L erseit -